

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS DE iPP Y PET CON NANOTUBOS DE CARBONO: Estudio mediante microespectroscopia vibracional.

Memoria presentada para optar al Título de Doctor en Ciencias Físicas por la
Universidad Autónoma de Madrid.



Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Presentada por

Gonzalo Santoro Domingo

y dirigida por

Dr. Gary Ellis y Prof. M^a Ángeles Gómez Rodríguez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC

Trabajo de investigación realizado en el Departamento de
Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas
del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC



*¡Oh! ¡la Ciencia! Se ha revisado todo.
Para el cuerpo y para el alma, -el viático-, se tiene la
medicina y la filosofía, los remedios caseros de las mujeres
buenas y las canciones populares arregladas. ¡Y las diversiones
de los príncipes y los juegos que ellos prohibían!
¡Geografía, cosmografía, mecánica, química!...*

J.A. Rimbaud

A mi padre, por toda la pasión^{***} que esconde celosamente^{†††}.

A mi madre, por su sapiencia^{‡‡‡} plena de sensibilidad^{§§§}.

^{***} **pasión.** (Del lat. *passiō*, *-ōnis*, y este calco del gr. *παθoς*). 1. f. Acción de padecer [...] 3. f. Lo contrario a la acción [...] 6. f. Inclinação o preferencia muy vivas de alguien a otra persona. 7. f. Apetito o afición vehemente a algo.

^{†††} **celo.** (Del lat. *zēlus*, ardor, celo, y este del gr. *ζελος*, der. de *ζελν*, hervir). 1. m. Cuidado, diligencia, esmero que alguien pone al hacer algo. 2. m. Interés extremado y activo que alguien siente por una causa o por una persona [...] 4. m. En los irracionales, apetito de la generación.

^{‡‡‡} **sapiencia** (Del lat. *sapientia*, y este calco del gr. *σοφία*). 1. f. sabiduría. 2. f. Libro de la Sabiduría, que escribió Salomón. (ORTOGR. Escr. con may. inicial.)

^{§§§} **sensibilidad.** (Del lat. *sensibilitas*, *-ātis*). 1. f. Facultad de sentir, propia de los seres animados. 2. f. Propensión natural del hombre a dejarse llevar de los afectos de compasión, humanidad y ternura [...] 4. f. Grado o medida de la eficacia de ciertos aparatos científicos, ópticos, etc. 5. f. Capacidad de respuesta a muy pequeñas excitaciones, estímulos o causas.

En primer lugar agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de una beca FPI que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Gracias a mis directores de Tesis, Gary y Marián, por vuestro apoyo constante, y, sobre todo, por vuestra amistad.

Al personal del Departamento, a los que siguen - Carlos Marco, Gerardo Martínez, M^a Ángeles López Galán, Manolo García, Antonio Matellanos, Mohamed Naffakh, Ana Díez, Horacio Salavagione, Elçin Coskun, Marta Castelaín - y los que estuvieron – M^a Ángeles Sarmiento, Justo Guisández, Nacho Jiménez, Nuria Fanegas, Javier Sanguino y, especialmente, Zulima Martín - gracias por hacerme sentir en casa.

Doy las gracias a las personas que me acogieron durante las estancias que he realizado: Paul Dumas, Frederic Jamme, Christophe Sandt, Sirinart Srichan, Ibraheem Yousef y Stephane LeFrancois de SOLEIL, y a Harald Ade y David Kilcoyne del ALS.

Mi gratitud también a la gente del Instituto y del Centro que han hecho del día a día un espacio en el que compartir y disfrutar, especialmente a Paula San José y Ana Cañestro, por su optimismo constante, y a Isabel Muñoz, Camino González y Pablo Rodríguez, por los cafés, los pitillos y aguantarme en estos últimos meses de escritura.

Por último, gracias a mi familia y amigos por estar siempre ahí.

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS DE PP Y
PET CON NANOTUBOS DE CARBONO:
Estudio mediante microespectroscopia vibracional.**

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS.....	8
1.3 REFERENCIAS	10
2. MATERIALES, PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	13
2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES	13
2.1.1 Matrices poliméricas.....	13
2.1.1.1 Polipropileno.....	13
2.1.1.2 Polietilén tereftalato	15
2.1.2 Nanotubos de Carbono	17
2.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS	18
2.2.1 Preparación de <i>masterbatches</i>	18
2.2.2 Obtención de los compuestos mediante mezcla en fundido.....	18
2.2.3 Moldeo por compresión.....	19
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO VISCOSO.....	20
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO	21
2.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	21
2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	22
2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS: ENSAYOS DE TRACCIÓN	24
2.6 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES.....	25
2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	25
2.6.2 Difracción de Rayos X.....	26
2.7 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	27
2.7.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	27
2.7.1.1 Microespectroscopía Infrarroja.....	33

2.7.1.2 Microespectroscopia Infrarroja con Radiación Sincrotrón (MIRAS)	34
2.7.2 Espectroscopia Raman	38
2.8 REFERENCIAS	45
3. DESARROLLO Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS	49
3.1 INTRODUCCIÓN	49
3.2 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS <i>MASTERBATCHES</i>	51
3.2.1 Elección de las condiciones de preparación de los <i>masterbatches</i>	51
3.2.2 Caracterización de la estabilidad térmica de los materiales	56
3.2.3 Caracterización de las propiedades térmicas de los materiales	64
3.2.4 Morfología de los MWCNTs, del polvo polimérico y de los <i>masterbatches</i>	68
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE iPP	72
3.3.1 Estabilidad térmica	72
3.3.2 Propiedades Térmicas	75
3.3.3 Morfología	79
3.3.4 Efecto de la matriz sobre los nanotubos de carbono	80
3.3.5 Propiedades Mecánicas	82
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE PET	85
3.4.1 Estabilidad Térmica.....	85
3.4.2 Propiedades Térmicas	89
3.4.3 Morfología	95
3.4.4 Efecto de la matriz sobre los nanotubos de carbono	97
3.4.5 Propiedades Mecánicas	98
3.5 CONCLUSIONES	102
3.6 REFERENCIAS	105
4. ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	109

4.1 INTRODUCCIÓN	109
4.2 EXPERIMENTAL.....	112
4.3 DEFORMACIÓN Y ORIENTACIÓN EN NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE iPP	115
4.3.1 Estudio mediante Microespectroscopia IR	116
4.3.2 Estudio mediante Microespectroscopia Raman.....	122
4.4 DEFORMACIÓN Y ORIENTACIÓN EN NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE PET	130
4.4.1 Estudio mediante Microespectroscopia IR	132
4.4.2 Estudio mediante Microespectroscopia Raman.....	142
4.5 CONCLUSIONES	148
4.6 REFERENCIAS	151
5. MICROESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON RADIACIÓN SINCROTRÓN: APLICACIONES EN PET E iPP.	155
5.1 INTRODUCCIÓN	155
5.2 ESTUDIO DE LA POLARIZACIÓN INTRÍNSECA DE LA RADIACIÓN SINCROTRÓN	162
5.2.1 Experimental	162
5.2.1.1 Descripción de la línea SMIS	162
5.2.1.2 Método de calibración de la polarización	165
5.2.2 Resultados y discusión	166
5.3 APLICACIÓN DE MIRAS AL ESTUDIO DE MICROFRACTURAS EN PET ESTIRADO UNIAXIALMENTE	170
5.3.1 Experimental	172
5.3.2 Resultados y discusión	174
5.4 ESTUDIO MIRAS DE LA DEFORMACIÓN DE PET EN TIEMPO REAL	186
5.4.1 Experimental	187
5.4.2 Resultados y discusión	188

5.5 APLICACIÓN DE MIRAS CON MODULACIÓN DE LA POLARIZACIÓN AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA CRISTALINA EN iPP	193
5.5.1 Experimental	199
5.5.1.1 Descripción del sistema experimental.....	199
5.5.1.2 Preparación de las muestras y condiciones de adquisición de los espectros.....	200
5.5.2 Estudio de la estructura β -cilíndrica en iPP.....	201
5.5.3 Estudio de morfologías esferulíticas en iPP	207
5.6 CONCLUSIONES	215
5.7 REFERENCIAS	220
6. CONCLUSIONES.....	225
APÉNDICES	232

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

El control desarrollado en los últimos años en la fabricación de materiales a escala nanométrica ha abierto unas posibilidades enormes en el diseño y preparación de nuevos materiales avanzados que se beneficien de las excelentes propiedades que exhiben los nanomateriales. A diferencia de los materiales compuestos convencionales, los materiales nanocompuestos incorporan cargas en las que al menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala de los nanómetros. Esta reducción en la escala de la fase reforzante permite una disminución muy significativa en la cantidad de carga necesaria para alcanzar una mejora de las propiedades de los materiales compuestos debido a la elevada relación de aspecto que poseen las nanocargas, ofreciendo, por tanto, una gran superficie por unidad de volumen para el establecimiento de interacciones entre el refuerzo y la matriz, lo que se traduce en una reducción del peso final del material a la vez que se preserva en gran medida la procesabilidad del material. Por otro lado, la versatilidad de los materiales poliméricos junto con la enorme viabilidad industrial que poseen debido a sus buenas condiciones de procesado, su baja densidad y su bajo coste los convierten en candidatos ideales para el desarrollo de nuevos materiales nanocompuestos que presenten unas propiedades superiores permitiendo extender el nicho de aplicaciones en que los polímeros encuentran acomodo.

En el campo de los materiales nanocompuestos con matrices poliméricas, se han empleado diversos tipos de nanocargas tales como nanoarcillas o nanopartículas metálicas [1, 2]. Los nanotubos de carbono, desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) en 1991 [3] y de los de pared simple (SWCNTs) en 1993 [4, 5], se contemplaron

como materiales ideales para el desarrollo de nanocompuestos debido a las excelentes propiedades que presentan, habiéndose invertido en los últimos años un gran esfuerzo tanto científico como tecnológico en dicho desarrollo.

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas que resultan del enrollamiento de láminas de grafeno dando lugar a sistemas unidimensionales, con diámetros del orden del nanómetro y longitudes del orden de la micra. Los SWCNTs están formados por una única capa de grafeno mientras que los MWCNTs se componen de varias capas resultando una estructura de cilindros coaxiales. La estructura junto con la baja dimensionalidad que poseen los nanotubos de carbono es la responsable de las extraordinarias propiedades que presentan. Entre ellas cabe destacar una elevada conductividad eléctrica [6], una alta conductividad térmica [7] así como unas excepcionales propiedades mecánicas, exhibiendo valores del módulo de Young del orden de los TPa y una resistencia a la tracción del orden de las decenas de GPa [8-10]. A pesar de que las propiedades que presentan los SWCNTs son superiores que las de los MWCNTs, el menor coste en la fabricación de éstos últimos hace presuponer que serán éstos los que encuentren un mayor grado de aplicabilidad.

Existen distintos métodos para la fabricación de nanotubos de carbono como son la descarga de arco voltaico, la ablación láser o la deposición química en estado vapor (CVD) que dan lugar a nanotubos con diferentes grados de ordenamiento y poseen rendimientos diferentes [11]. El método más común para la obtención de MWCNTs es mediante CVD y, a pesar de que los nanotubos crecidos por este método presentan un alto número de defectos, es además el mecanismo de fabricación de nanotubos con mayor proyección industrial debido a que permite obtener altas cantidades de nanotubos de forma relativamente barata.

Para que las excelentes propiedades que presentan los nanotubos de carbono puedan ser plenamente aprovechadas en los materiales nanocompuestos es necesario alcanzar una buena dispersión de los mismos en el seno de la matriz polimérica. En concreto, la mejora de las propiedades mecánicas depende principalmente de la buena dispersión de las nanocargas en la matriz de forma que se cree una red entrelazada de nanotubos que permita que los esfuerzos se transfieran de forma eficiente del polímero a los nanotubos [12, 13], aunque existen otros factores a tener en cuenta como son el alineamiento de los nanotubos en una dirección preferencial o la transferencia directa de esfuerzos en la interfase polímero-nanotubo mediante la creación de interacciones entre ambos. Sin embargo, la tendencia que poseen los MWCNT's a formar agregados debido a las interacciones de Van der Waals que se establecen entre ellos unido a su carácter apolar dificulta notablemente su dispersión en materiales poliméricos, siendo ésta una de las barreras más importantes para la explotación tecnológica a gran escala de los materiales nanocompuestos. A este respecto, se han utilizado diferentes métodos de preparación de nanocompuestos con nanotubos de carbono para producir una dispersión adecuada de los nanotubos en la matriz [14, 15], tales como la polimerización *in-situ* [16-18], la mezcla en disolución [19, 20] o la mezcla directa en el fundido [21, 22] y comúnmente se ha utilizado la modificación química o física de los nanotubos con la intención de generar interacciones entre polímero y nanotubo [23-25].

No obstante, para la implantación de los materiales nanocompuestos es fundamental el desarrollo de metodologías con una elevada viabilidad industrial, lo que implica que no usen disolventes para el preprocesado de los materiales, que sean fácilmente escalables y que presenten un bajo coste. De este modo, el estudio de estrategias de predispersión de los nanotubos en matrices poliméricas

que operen con el material polimérico en estado sólido es de gran importancia ya que se presenta como una alternativa sostenible frente al uso de disolventes.

En este trabajo se ha desarrollado un método de predispersión mecánica de MWCNTs para la preparación de materiales nanocompuestos en dos matrices poliméricas distintas: polipropileno isotáctico, iPP, y polietilén tereftalato, PET, con el objetivo de conseguir una mejora significativa de las propiedades mecánicas. Las matrices poliméricas seleccionadas son dos de los polímeros termoplásticos con mayor consumo a nivel mundial y para ambas matrices la industria de producción y procesado se encuentra plenamente desarrollada.

El polipropileno, PP, perteneciente a la familia de las poliolefinas, que acaparan el 65% del mercado de plásticos a nivel mundial, presenta una baja densidad, gran resistencia a agentes químicos y disolventes, resistencia mecánica, facilidad de procesado y transformación así como la posibilidad de reciclarlo, siendo estas propiedades las que hacen de éste un material muy versátil encontrando aplicación en los sectores automotriz o de embalaje [26].

Por otro lado, el polietilén tereftalato, PET, pertenece a la familia de los poliésteres y debido a sus propiedades es considerado un polímero de ingeniería. Entre ellas cabe destacar sus buenas propiedades mecánicas en un amplio intervalo de temperaturas, una alta resistencia química y térmica, propiedades barrera frente a gases así como una alta estabilidad dimensional y la posibilidad de ser reciclado, encontrando aplicación en los sectores textil y de envasado y como polímero de ingeniería en las industrias de la construcción y electrónica [27].

Además de la optimización de los métodos de preparación de nanocompuestos, para el diseño de materiales compuestos poliméricos con nanotubos de carbono es necesario alcanzar un conocimiento profundo de los

procesos y mecanismos implicados en la mejora de las propiedades. En particular, las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos y sus nanocompuestos están íntimamente relacionadas con la forma en que se produzca la deformación de los mismos mediante la aplicación de una fuerza externa.

El proceso de deformación en materiales poliméricos está determinado por el carácter viscoelástico que presentan, pudiendo un mismo polímero pasar de comportarse como un material rígido y frágil a comportarse como un material blando sufriendo una deformación dúctil en función de variables externas tales como la temperatura o la velocidad a la que se produzca la deformación [28]. Aparte de las variables externas, el proceso de deformación es también dependiente de variables propias del material tales como el peso molecular o el grado de cristalinidad desarrollado durante su procesado.

En última instancia, las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos dependen de su estructura a nivel molecular y de la forma en que se produzca el reordenamiento de las cadenas y estructuras poliméricas durante el proceso de deformación. El conocimiento a este nivel de la forma en que se produce la deformación de los materiales nanocompuestos es de gran interés para el entendimiento de la mejora de las propiedades mecánicas mediante la incorporación a las matrices poliméricas de nanotubos de carbono.

A este respecto, la espectroscopia vibracional, esto es, espectroscopias infrarroja (IR) y Raman, proporciona la posibilidad de obtener información tanto orientacional como conformacional a nivel molecular del proceso de deformación de los materiales. Además, el acoplamiento de estas técnicas a un microscopio permite obtener una resolución espacial del orden de pocas micras posibilitando la obtención de información sobre el proceso de deformación en una escala espacial adecuada.

En el caso de la microespectroscopia IR, a pesar de la importancia de la información suministrada por esta técnica, las fuentes térmicas convencionales utilizadas para la producción de IR no ofrecen suficiente intensidad por ángulo sólido para la adquisición de espectros con una relación señal-ruido aceptable para aperturas menores de alrededor de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, quedando la resolución espacial efectiva limitada por este valor. Sin embargo, el empleo de la luz sincrotrón como fuente de iluminación permite una mejora sustancial de la resolución espacial que es posible alcanzar.

La radiación sincrotrón, emitida al curvar la trayectoria de electrones que viajan a velocidades cercanas a la de luz, es luz blanca con un alto flujo fotónico (γ/s), un alto brillo ($\gamma/\text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2$) y se encuentra altamente polarizada en el plano de la trayectoria que siguen los electrones [29]. Es precisamente el alto brillo que posee la luz sincrotrón en la región IR del espectro electromagnético, alrededor de 3 órdenes de magnitud superior que el de las fuentes convencionales [30, 31], el que permite la obtención de espectros con una elevada relación señal-ruido, lo que reduce notablemente el tiempo de adquisición de los mismos, siendo de esta forma posible el estudio de procesos en tiempo real [32, 33]. Además del alto brillo que posee la luz sincrotrón, es posible aprovechar las características intrínsecas de polarización que presenta la luz sincrotrón sin necesidad de introducir elementos ópticos que disminuyan el flujo fotónico disponible, hecho que puede resultar crucial cuando se requiere de una elevada resolución espacial [34, 35].

Aunque en la actualidad la resolución espacial que proporciona esta técnica es del orden de la micra, existe un enorme interés en alcanzar resoluciones espaciales mayores que posibiliten la realización de microespectroscopia IR con una resolución por debajo del límite de difracción. A este respecto existen diferentes desarrollos preliminares que plantean el acoplamiento de la técnica

con microscopías de campo cercano, alcanzando de este modo resoluciones espaciales del orden de las centenas de nanómetros [36-38].

De la misma forma, se están llevando a cabo desarrollos que permitan combinar el elevado brillo de la luz sincrotrón, y la elevada relación señal-ruído de los espectros, con detectores bidimensionales (*Focal Plane Arrays*) de manera que se reduzca considerablemente el tiempo necesario para la adquisición de mapas, permitiendo realizar cartografía espectral de regiones mayores en tiempos razonables [39, 40].

Estos desarrollos permitirán el acceso al estudio directo de materiales nanométricos mediante esta técnica a la vez que se reducirá el tiempo de adquisición de mapas espectrales, siendo de gran importancia en la actualidad el desarrollo de metodologías adecuadas que permitan el aprovechamiento de las propiedades únicas de la luz sincrotrón como fuente de radiación infrarroja y que sienten las bases de los desarrollos futuros.

Actualmente existen más de 20 líneas de sincrotrón dedicadas a la realización de espectroscopia IR así como otras en fase de construcción o aprobadas [41], estando aprobado el proyecto de construcción de una línea dedicada a la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón durante la segunda fase de crecimiento del sincrotrón español *ALBA* (Cerdanyola del Vallés, Barcelona, España) [42, 43].

En este trabajo se han utilizado las microespectroscopias IR y Raman, así como la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón, como herramientas fundamentales en la investigación de los nanocompuestos desarrollados y de sus matrices.

1.2 OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de nanocompuestos de polipropileno y polietilén tereftalato con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales. En esta investigación se ha hecho especial énfasis en la aplicación de las técnicas de microespectroscopias IR y Raman, convencionales y con radiación sincrotrón, para el estudio fundamental de fenómenos morfológicos y de deformación que juegan un papel determinante en las propiedades de aplicación de los nanocompuestos.

Para la preparación de los nanocompuestos se ha desarrollado un método de predispersión mecánica basado en el molido conjunto de los MWCNTs y las matrices a temperatura criogénica produciendo de este modo *masterbatches** que posteriormente fueron mezclados en el fundido dando lugar a nanocompuestos con distintas concentraciones de nanotubos. El desarrollo del método de predispersión junto con la caracterización de la morfología y de las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales nanocompuestos se presentan en el Capítulo 3.

Por otro lado, con el objetivo de profundizar en el conocimiento del proceso de mejora de las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos, se llevó a cabo la investigación mediante microespectroscopias infrarroja y Raman de los cambios en la orientación y conformación de las cadenas poliméricas durante el proceso de deformación de los materiales nanocompuestos así como el efecto que tiene la presencia de nanotubos sobre dicho proceso. En el Capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos.

* A lo largo del texto se mantendrá la palabra inglesa *masterbatch* en lugar de su traducción al español, lote, ya que el significado en español posee connotaciones industriales mientras que en inglés se mantiene el significado correcto en este caso.

Por último, se ha realizado un estudio de las posibilidades que ofrece el empleo de la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón para la caracterización de los materiales poliméricos empleados como matrices en los nanocompuestos desarrollados mediante la aplicación de la técnica a diversos fenómenos en polipropileno y polietilén tereftalato. Se han desarrollado nuevas metodologías que permiten el aprovechamiento de las propiedades excepcionales de la luz sincrotrón como fuente de radiación IR y que han hecho posible investigar con elevada resolución espacial el desarrollo de distintas morfologías en iPP o la formación de microfracturas durante la deformación de PET. Los resultados han puesto de manifiesto la potencia de esta técnica en el campo de la ciencia de polímeros y sus compuestos. Esta investigación se presenta en el Capítulo 5.

Las diversas técnicas experimentales que se han utilizado durante la realización de este trabajo, así como los distintos materiales y los métodos de preparación de las muestras se describen en el Capítulo 2.

1.3 REFERENCIAS

- [1] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto y R. E. Gorga, J. Compos Mater. **40**, 17, 1511 (2006).
- [2] S. Pavlidou y C. D. Papaspyrides, Progress in Polymer Science **33**, 12, 1119 (2008).
- [3] S. Iijima, Nature **354**, 6348, 56 (1991).
- [4] S. Iijima y T. Ichihashi, Nature **363**, 6430, 603 (1993).
- [5] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez y R. Beyers, Nature **363**, 6430, 605 (1993).
- [6] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai y K. Kaneto, International Journal of Inorganic Materials **1**, 1, 77 (1999).
- [7] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar y P. L. McEuen, Physical Review Letters **87**, 21, 2155021 (2001).
- [8] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen y J. M. Gibson, Nature **381**, 6584, 678 (1996).
- [9] E. W. Wong, P. E. Sheehan y C. M. Lieber, Science **277**, 5334, 1971 (1997).
- [10] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly y R. S. Ruoff, Science **287**, 5453, 637 (2000).
- [11] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications* (Taylor & Francis, Boca Raton, FL, EE.UU., 2006).
- [12] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau y Y. K. Gun'ko, Carbon **44**, 9, 1624 (2006).
- [13] J. N. Coleman, U. Khan y Y. K. Gun'ko, Adv. Mater. **18**, 6, 689 (2006).
- [14] X. L. Xie, Y. W. Mai y X. P. Zhou, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **49**, 4, 89 (2005).
- [15] B. P. Grady, Macromolecular Rapid Communications **31**, 3, 247 (2010).
- [16] G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. C. Yang, B. Q. Wei, H. S. Chung, K. W. Cho, C. Y. Ryu y P. M. Ajayan, J. Am. Chem. Soc. **125**, 31, 9258 (2003).
- [17] C. G. Zhao, G. J. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. M. Zhang, M. S. Yang y C. C. Han, Polymer **46**, 14, 5125 (2005).
- [18] J. B. Gao, M. E. Itkis, A. P. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao y R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. **127**, 11, 3847 (2005).
- [19] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews y T. Rantell, Appl. Phys. Lett. **76**, 20, 2868 (2000).
- [20] T. E. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain y A. P. Sokolov, Polymer **47**, 22, 7740 (2006).
- [21] W. De Zhang, L. Shen, I. Y. Phang y T. X. Liu, Macromolecules **37**, 2, 256 (2004).

- [22] J. Y. Kim y S. H. Kim, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **44**, 7, 1062 (2006).
- [23] L. Q. Liu, A. H. Barber, S. Nuriel y H. D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 6, 975 (2005).
- [24] C. H. Tseng, C. C. Wang y C. Y. Chen, *Chemistry of Materials* **19**, 2, 308 (2007).
- [25] G. Broza, M. Kwiatkowska, Z. Roslaniec y K. Schulte, *Polymer* **46**, 16, 5860 (2005).
- [26] C. Marco, M. A. Gómez y G. Ellis, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 41.
- [27] J. G. de la Campa y J. de Abajo, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 85.
- [28] R. Benavente, J. M. Pereña y M. L. Cerrada, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 205.
- [29] M. C. García-Gutiérrez y D. R. Rueda, en *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, editado por T. A. Ezquerra, M. C. García-Gutiérrez, M. A. Gómez y A. Nogales (Lect. Notes Phys., Springer, Berlin, Heidelberg, 2009).
- [30] T. I. Smith, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **483**, 1-2, 565 (2002).
- [31] P. Dumas y L. Miller, *J. Biol. Phys.* **29**, 2, 201 (2003).
- [32] N. Kaun, S. Kulka, J. Frank, U. Schade, M. J. Vellekoop, M. Harasek y B. Lendl, *Analyst* **131**, 4, 489 (2006).
- [33] H. Y. N. Holman, R. Miles, Z. Hao, E. Wozel, L. M. Anderson y H. Yang, *Analytical Chemistry* **81**, 20, 8564 (2009).
- [34] G. Ellis, C. Marco y M. Gomez, *Infrared Physics & Technology* **45**, 5-6, 349 (2004).
- [35] C. Vechambre, A. Buleon, L. Chaunier, F. Jamme y D. Lourdin, *Macromolecules* **43**, 23, 9854.
- [36] L. Bozec, A. Hammiche, M. J. Tobin, J. M. Chalmers, N. J. Everall y H. M. Pollock, *Meas. Sci. Technol.* **13**, 8, 1217 (2002).
- [37] Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Okamura, T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Taguchi, Y. Inouye, S. Kawata y T. Kinoshita, *Infrared Physics & Technology* **51**, 5, 417 (2008).

- [38] E. Brundermann, D. A. Schmidt, I. Kopf y M. Havenith, en Wirms 2009: 5th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, editado por A. PredoiCross y B. E. Billinghamurst (Amer Inst Physics, Melville, 2009), pp. 7.
- [39] D. Moss, B. Gasharova y Y. L. Mathis, *Infrared Physics & Technology* **49**, 1-2, 53 (2006).
- [40] M. J. Nasse, M. J. Walsh, E. C. Mattson, R. Reininger, A. Kajdacsy-Balla, V. Macias, R. Bhargava y C. J. Hirschmugl, *Nat. Methods* **8**, 5, 413 (2011).
- [41] www.lightsources.org.
- [42] www.miras2.es.
- [43] www.cells.es.

2. MATERIALES, PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Durante la realización de este trabajo se han utilizado distintos materiales así como diversas técnicas experimentales para la preparación y caracterización de las propiedades de los compuestos. Dichos materiales y técnicas se describen en este capítulo.

2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

2.1.1 Matrices poliméricas

Para la fabricación de los materiales compuestos poliméricos con nanotubos de carbono se han utilizado dos matrices poliméricas distintas, polipropileno isotáctico (iPP) y polietilén tereftalato (PET). Ambos materiales se describen brevemente a continuación.

2.1.1.1 Polipropileno

El polipropileno es un polímero termoplástico perteneciente a la familia de las poliolefinas. La unidad química repetitiva constituyente se presenta en la Figura 2.1a. Dependiendo de la posición del grupo metilo a lo largo de la cadena, el polipropileno presenta tres estereconfiguraciones dando lugar a polipropileno isotáctico (todos los grupos metilo se encuentran al mismo lado de la cadena), polipropileno sindiotáctico (los grupos metilo se alternan a uno y otro lado de la cadena) y polipropileno atáctico (los metilos se encuentran distribuidos al azar a uno y otro lado de la cadena).

En el caso del polipropileno isotáctico, la conformación más estable de la cadena en estado sólido se corresponde con una estructura helicoidal que posee

tres unidades monoméricas por giro, denominada hélice 3_1 , formada por la alternancia de conformaciones *trans* y *gauche* del enlace $\text{CH}_2\text{-CH}$ (Fig. 2.1b). Además, la estereoregularidad que presenta permite el empaquetamiento tridimensional de las cadenas de manera que este polímero es cristizable.

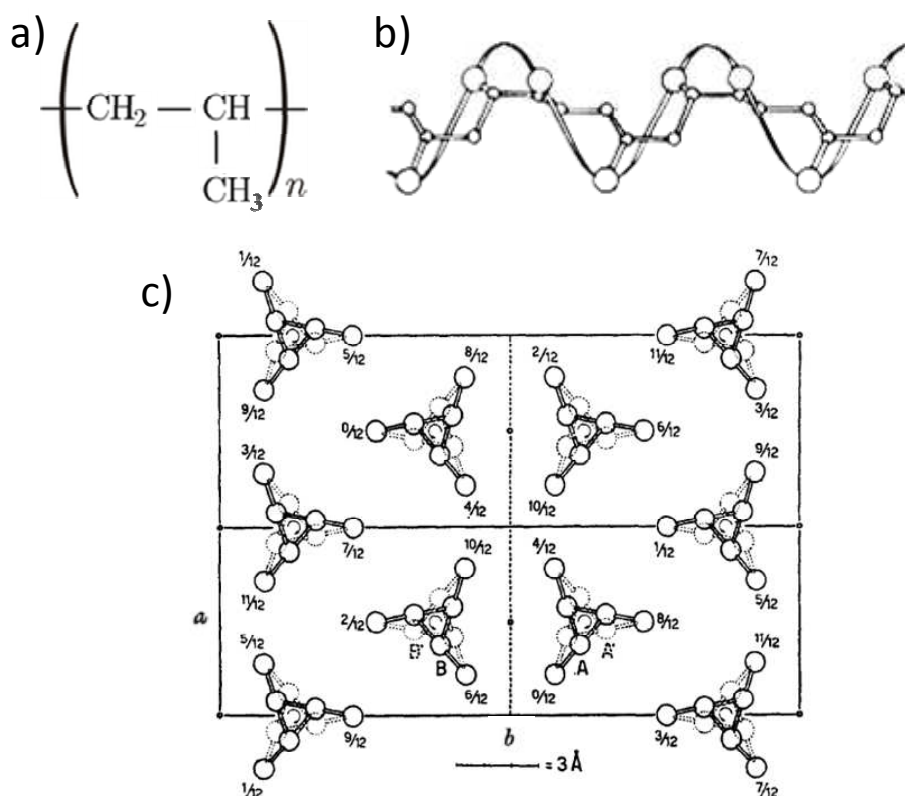


Figura 2.1 a) Unidad química repetitiva constituyente del polipropileno. b) Estructura conformacional de hélice 3_1 en polipropileno isotáctico. c) Estructura cristalina de la forma α del polipropileno isotáctico (proyección en el plano ab). Se muestran dos celdas unidad.

El polipropileno isotáctico, iPP, presenta cuatro formas cristalinas: α , β , γ y la forma esméctica [1]. La forma cristalina α es la forma más estable termodinámicamente y es la que posee el iPP en las condiciones habituales de procesado. En esta estructura, las cadenas de iPP se encuentran paralelas y se

empaquetan en una celdilla monoclinica alternándose capas de hélices dextrógiras y levógiras (Fig.2.1c). En la forma β los grupos de hélices empaquetadas poseen la misma dirección de giro y se empaquetan en una estructura cristalina trigonal. Esta forma cristalina es menos estable termodinámicamente que la forma α y se produce en condiciones especiales de procesado, como puede ser la cristalización bajo cizalla, o mediante el uso de agentes nucleantes específicos. La forma γ se caracteriza por presentar una estructura cristalina ortorrómbica y se forma en materiales con bajo peso molecular o en cadenas con defectos regulares. Por último, la forma esméctica, también llamada mesomórfica, posee una estructura intermedia entre el estado cristalino y el estado amorfo y se produce al someter al material a grandes subenfriamientos.

En este trabajo se utilizó como matriz polipropileno isotáctico, iPP, suministrado por REPSOL YPF (Móstoles, Madrid, España) en forma de granza. El grado de isotacticidad de este polipropileno, determinado por Resonancia Magnética Nuclear, es del 95 % y su peso molecular promedio viscoso es de $179000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1.1.2 Polietilén tereftalato

El polietilén tereftalato es un polímero termoplástico semicristalino perteneciente a la familia de los poliésteres. La unidad química repetitiva se presenta en la Figura 2.2a y está formada por una parte tereftaloílo unida a un segmento etilénico. Esta unidad monomérica posee cuatro conformeros distintos: conformaciones *trans-gauche* respecto a los enlaces O-CH₂ y CH₂-O (t y g), conformación *trans-gauche* respecto al enlace CH₂-CH₂ (T y G) y conformaciones *cis-trans* de los grupos éster con respecto al anillo bencénico (T_B y G_B).

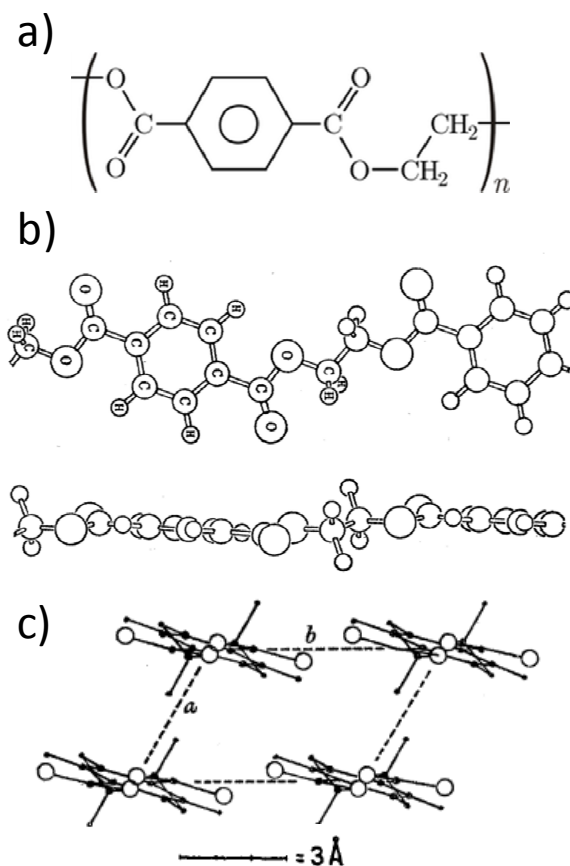


Figura 2.2. a) Unidad química repetitiva constituyente del polietilén tereftalato. b) Estructura conformacional todo *trans* ($tTtT_B$) del polietilén tereftalato. c) Celda unidad de la estructura cristalina del polietilén tereftalato (proyección sobre el plano ab).

En la estructura cristalina, las cadenas adoptan una conformación todo *trans* ($tTtT_B$), que es la conformación de cadena extendida [2]. De esta forma, las cadenas presentan una estructura casi coplanar con los anillos bencénicos (Fig. 2.2b) permitiendo un alto nivel de empaquetamiento en los cristales. El polietilén tereftalato presenta una única forma cristalina en la que las cadenas se empaquetan en una estructura triclinica (Fig. 2.2c).

El polietilén tereftalato, PET, utilizado en este trabajo fue suministrado por la empresa Poliseda, S.L. (Barcelona, España) en forma de granza. El peso molecular promedio viscoso del PET utilizado para la preparación de los nanocompuestos es de $57000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1.2 Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono de pared múltiple son sistemas de baja dimensionalidad que se forman mediante el arrollamiento de láminas de grafeno dando lugar a estructuras cilíndricas coaxiales con diámetros del orden del nanómetro y longitudes del orden de la micra (Fig. 2.3).



Figura 2.3 Representación de la estructura de un nanotubo de carbono de pared múltiple.

Los nanotubos de Carbono, CNTs (*Carbon Nanotubes*), que se han utilizado como nanopartículas para la fabricación de los materiales compuestos consistieron en nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNTs (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*), que fueron crecidos por deposición química en estado vapor [3, 4] y fueron adquiridos de la casa comercial NanoLab (Newton, MA, EE.UU). La pureza en peso del material fue del 95 % y los valores nominales de diámetro y longitud de los CNTs suministrados por la compañía fueron de entre 5-15 nm y de 1-5 μm , respectivamente.

2.2 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

2.2.1 Preparación de *masterbatches*

Con objeto de mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, se desarrolló un método de pre-mezcla basado en la preparación de un *masterbatch* en forma de polvo mediante molido de los materiales a temperatura criogénica en un molino *SPEX 6770 FREEZER/MILL*. Dicho molino consta de un vial de policarbonato en el que se introducen tanto la muestra que se desee pulverizar como un impactador metálico de forma cilíndrica que se mueve magnéticamente entre los dos extremos del vial a una frecuencia elevada. Durante todo el proceso de molienda el vial permanece inmerso en nitrógeno líquido asegurando así que el molido se produzca a temperatura criogénica.

Por este método se preparó un *masterbatch* para cada tipo de compuesto con un 15 % en peso de MWCNTs. Los NTs fueron introducidos en el vial junto con la matriz correspondiente. Dicho *masterbatch* fue posteriormente mezclado para preparar los nanocompuestos, tras ser sometido a secado en vacío durante 12 horas a 100 °C en el caso del iPP y 140 °C en el caso del PET, junto con su correspondiente matriz en un mezclador interno de acuerdo al método descrito en la siguiente sección.

2.2.2 Obtención de los compuestos mediante mezcla en fundido

Los materiales compuestos, tanto con matriz de iPP como de PET, se prepararon mediante la mezcla en el fundido de las matrices poliméricas con los *masterbatches* que contienen los nanotubos de carbono de pared múltiple. Para ello se utilizaron dos mezcladores distintos:

i) en el caso de los nanocompuestos con matriz de iPP se utilizó una extrusora modelo *MiniLab Haake Rheomex CTW5*, compuesta por una cámara de 7 cm³ de capacidad que posee dos husillos con geometría troncocónica que operan en modo contrarrotante. La cámara de la extrusora posee un canal de recirculación de manera que puede ser utilizada como mezclador interno. Las condiciones en que se prepararon los nanocompuestos fueron una temperatura de 210 °C, una velocidad de rotación de los husillos de 100 rpm y un tiempo de mezcla de 5 min.

ii) para la preparación de los nanocompuestos con matriz de PET se empleó un mezclador interno modelo *Haake Rheomix 600*, que consta de una cámara de 60 cm³ de volumen con control de temperatura a la que se acoplan dos husillos tipo *Brabender* que operan en modo contrarrotante y que está controlada por un reómetro de par de torsión *Haake Rheocord 90*. Las condiciones en que se prepararon los nanocompuestos fueron una temperatura de 280 °C, una velocidad de rotación de los husillos de 50 rpm y un tiempo de mezcla de 5 min.

De este modo se prepararon nanocompuestos con concentraciones en peso de MWCNTs de 0.1%, 0.25%, 0.5% y 1%.

2.2.3 Moldeo por compresión

Para la caracterización de los materiales obtenidos se prepararon filmes en una prensa calefactada *COLLINS P200P* en condiciones idénticas para todas las muestras asegurando así que la historia térmica de las muestras fuera la misma. Por este método se prepararon películas de 0.5 mm de espesor. Las condiciones en que se prepararon los filmes fueron:

i) En el caso de los compuestos con matriz de iPP se utilizó una temperatura de 210 °C y una presión de 100 bar durante 5 min. Posteriormente se procedió al enfriamiento rápido de las películas entre placas de aluminio refrigeradas por agua ($T \approx 15$ °C) a una presión de 100 bar durante 5 min.

ii) En el caso de los compuestos con matriz de PET se utilizó una temperatura de 280 °C y una presión de 100 bar durante 5 min. Posteriormente se procedió al enfriamiento rápido de las películas mediante la inmersión de las mismas en agua con hielo.

Las muestras que se utilizaron para la caracterización de los materiales por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia Raman fueron también películas pero en este caso, y para ambas matrices, se utilizó una presión de 240 bar y enfriamiento rápido a 240 bar durante 5 min entre placas de aluminio refrigeradas por agua. Para la preparación de estos filmes no se utilizó molde alguno obteniendo así películas con un espesor aproximado de 20 μm .

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO VISCOSO

La caracterización del peso molecular promedio viscoso, M_v , de las matrices empleadas así como del polvo producido por molido a temperatura criogénica se llevó a cabo mediante el uso de un viscosímetro tipo *Ubbelohde*. Para ello se preparó previamente una disolución de las matrices en decalina en el caso del iPP y en una mezcla de fenol/tetracloroetano en proporción 3:2 en el caso del PET. Posteriormente se aplicó la ecuación de Mark-Houwink para calcular M_v a partir de la viscosidad. Las ecuaciones utilizadas fueron:

i) Para el iPP [5]: $[\eta](dl/g) = 1.1 \cdot 10^{-4} (dl/g) M_v^{0.8}$ (2.1)

ii) Para el PET [6]: $[\eta](dl/g) = 2.37 \cdot 10^{-4} (dl/g) M_v^{0.73}$ (2.2)

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

2.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que suministra información sobre los cambios de masa producidos en un sistema como resultado de someter al mismo a un programa de calentamiento [7]. Generalmente, el programa de temperatura es dinámico aumentando la temperatura del horno que alberga la muestra linealmente con el tiempo y la variación de masa que experimenta la muestra se registra mediante una microbalanza de alta precisión. Los experimentos se llevan a cabo en atmósfera controlada mediante un circuito que permite el flujo de gases en el interior del horno. Además, los equipos poseen un circuito de purga que permite la extracción tanto de los gases introducidos para generar la atmósfera como de los volátiles producidos por la degradación del material.

El estudio de la estabilidad térmica de los compuestos así como de los materiales de partida fue realizado utilizando dos termobalanzas distintas:

i) una termobalanza *METTLER TG50-TC10A* en un rango de temperaturas comprendido entre 50 °C y 750 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y con un caudal de 150 cm³/min tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire. En este caso se utilizaron crisoles de alúmina para albergar la muestra.

ii) una termobalanza *TA Instruments TQ-50* en un rango de temperaturas comprendido entre 100 °C y 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 20

°C/min y con un caudal de 60 cm³/min tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire. En este caso se utilizaron crisoles de Platino para albergar la muestra.

En todos los casos se utilizaron pesos de muestra de alrededor de 12 mg para los materiales compuestos y las matrices poliméricas y de alrededor de 4 mg para los nanotubos.

2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite conocer los cambios de entalpía asociada a las transiciones térmicas que experimentan los materiales [7]. Esta técnica se basa en la medida de la transferencia de calor entre la muestra y una referencia, sometiendo a ambas a un mismo programa de temperatura de forma que cuando la muestra experimenta un proceso exotérmico o endotérmico el equipo compensa la diferencia de temperatura que se produce entre muestra y referencia mediante el aporte del calor necesario para mantener ambos sistemas a la misma temperatura. La variación de la capacidad calorífica se registra de forma continua en función del tiempo, si el experimento se realiza isotérmicamente, o en función de la temperatura, en el caso de que el experimento sea dinámico.

El programa de temperatura al que se sometieron los nanocompuestos fue:

- i) En el caso de los compuestos con matriz de iPP se sometió a los materiales a un primer calentamiento desde 30 °C hasta 210 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente se mantuvieron durante 10 min a 210 °C con objeto de borrar la historia térmica de los mismos. A continuación se procedió a su enfriamiento desde 210 °C hasta 30 °C seguido de un segundo calentamiento desde 30 °C hasta 210 °C, ambos

procesos a una velocidad de 10 °C/min. El ciclo de enfriamiento fue el que se utilizó para el análisis del proceso de cristalización dinámica y el segundo ciclo de calentamiento para el análisis del proceso de fusión.

ii) En el caso de los compuestos con matriz de PET se sometió a los materiales a un primer calentamiento desde 30 °C hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente se mantuvieron durante 10 min a 300 °C con objeto de borrar la historia térmica de los mismos. A continuación se procedió a un enfriamiento rápido de las muestras mediante la inmersión de las mismas en nitrógeno líquido, tras lo cual se sometió a los materiales a un segundo ciclo de calentamiento desde 30 °C hasta 300 °C seguido de un ciclo de enfriamiento desde 300 °C hasta 30 °C, ambos procesos a una velocidad de 10 °C/min. El segundo ciclo de calentamiento fue el utilizado para el análisis de los procesos de cristalización fría y fusión, así como para la identificación de la temperatura de transición vítrea, T_g , mientras que el ciclo de enfriamiento a velocidad controlada fue el utilizado para el análisis del proceso de cristalización dinámica.

El análisis de las transiciones térmicas se llevó a cabo mediante la identificación de los máximos y mínimos de las transiciones termodinámicas de primer orden observadas, asociadas a las endotermas de fusión y exotermas de cristalización, obteniendo así las temperaturas a las que se producen, y la integración de las áreas de los picos asociados a estas transiciones, de donde se obtiene la entalpía aparente del proceso, ΔH_{ap} . El grado de cristalinidad, X , se determinó mediante el cálculo de la proporción que representa la entalpía aparente de la transición sobre la entalpía del material completamente cristalino, $\Delta H_{100\%}$, considerando para esta última un valor de 177 J/g para el iPP y de 140 J/g para el PET [8, 9]. En el caso de la identificación de la temperatura de

transición vítrea se tomó como valor la temperatura en el punto medio del salto que experimenta la capacidad calorífica durante la transición.

Los compuestos preparados fueron inspeccionados mediante esta técnica en un equipo *METTLER TA4000/DSC30-TC15* en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 cm³/min. Las muestras se introdujeron en cápsulas de aluminio y se emplearon pesos de muestra alrededor de los 12 mg.

2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS: ENSAYOS DE TRACCIÓN

Para la caracterización de las propiedades mecánicas de los compuestos se procedió a la realización de ensayos de tracción [10-12]. A partir de estos ensayos, que consisten en la adquisición de la fuerza aplicada a un material mientras es sometido a deformación uniaxial a velocidad constante, se extrae información macroscópica de la resistencia y rigidez de los materiales ensayados. Para el análisis de las propiedades mecánicas se representan los diagramas esfuerzo-deformación mediante la transformación de las medidas de fuerza en medidas de esfuerzo al dividir la fuerza por la sección de la muestra perpendicular a la aplicación de la fuerza externa, eliminando así en parte los aspectos geométricos que acompañan intrínsecamente a los ensayos y haciendo por tanto comparables entre sí en cierta medida los resultados obtenidos para distintos tamaños de muestra. El análisis de los datos se realizó a partir de los diagramas esfuerzo-deformación obtenidos, calculando el módulo de tracción como la pendiente de la curva entre el 1% y el 2% de deformación, la resistencia a la tracción como el valor de esfuerzo en el punto de fluencia del material, y el esfuerzo a rotura y la deformación a rotura como las coordenadas del punto de rotura del material. Los resultados que se mostrarán en este trabajo representan el promedio de valores obtenidos para al menos 5 especímenes por muestra.

El equipo utilizado para la realización de estos ensayos fue un dinamómetro *INSTRON 3366* con una célula de carga de 5 kN. Los ensayos se realizaron según la norma UNE-EN-ISO 527.2, con una velocidad de deformación de 1 mm/min y una distancia inicial entre mordazas de 20 mm a una temperatura de 22 °C y una humedad relativa del 50%. Las probetas utilizadas fueron mecanizadas a partir de filmes de 0.5 mm de espesor con un troquel tipo halterio de 35 mm de longitud y 6 mm de anchura.

2.6 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica es ampliamente utilizada para la caracterización morfológica de materiales debido a su enorme versatilidad [13]. El funcionamiento de la microscopía electrónica se basa en el análisis de los electrones secundarios que son extraídos de un material al hacer incidir un haz de electrones sobre el mismo. Los electrones son acelerados con una diferencia de potencial del orden de pocas decenas de kV y focalizados sobre la superficie de la muestra que se desee inspeccionar. Dependiendo de la orientación de la superficie con respecto al haz de electrones incidente y la composición del material, la intensidad que llega al detector es distinta y es esta información la que se utiliza para dilucidar la topografía, que se obtiene a partir del barrido del haz de electrones por la superficie de la muestra. Las muestras aislantes necesitan ser recubiertas por una fina capa metálica para evitar la deflexión del haz incidente por efectos de carga del material.

El estudio morfológico se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido *PHILLIPS XL30 ESEM* con una diferencia de potencial de aceleración del haz electrónico incidente de 25 kV. En el caso de los compuestos

y de las matrices poliméricas las muestras fueron fracturadas criogénicamente mientras que para la caracterización tanto de los *masterbatches* como de los nanotubos se examinaron los materiales en forma de polvo. En todos los casos las muestras fueron recubiertas con una película de Au/Pd de 5 nm de espesor en un metalizador *POLARON SC7640*.

2.6.2 Difracción de Rayos X

La interacción de los rayos X con la materia da lugar tanto a fenómenos de absorción y fluorescencia como a fenómenos de dispersión. La difracción de rayos X aprovecha la dispersión de los mismos por la muestra permitiendo obtener información sobre la ordenación de los materiales. La longitud de onda de los rayos X es del orden de las distancias interatómicas y la dispersión de los rayos X por la materia da lugar a señales más o menos intensas en direcciones determinadas dependiendo del tipo de ordenamiento atómico. De este modo, la aplicación de la difracción de rayos X a polímeros semicristalinos permite distinguir entre estados ordenados y desordenados y, además de proporcionar información sobre la celda unidad de las estructuras cristalinas, permite el estudio de estructuras periódicas de laminillas cristalinas y regiones desordenadas pudiéndose determinar el grado de cristalinidad o el largo espaciado de las muestras de polímeros semicristalinos [14].

La difracción de rayos X se realizó a ángulos altos (WAXS) utilizando un difractómetro *Bruker D8 Advance* y empleando como fuente de iluminación la línea K_{α} del cobre ($\lambda = 0.154$ nm). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente en la región angular entre 5° y 35° a una velocidad de $1^{\circ}/\text{min}$. El grado de cristalinidad se calculó a partir de la deconvolución de los difractogramas, para lo que se usó el software *PeakFit 4.12*, como la razón que representa el área asociada a los picos cristalinos respecto al área total.

2.7 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

2.7.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas en campos tan diversos como la biología, la física de estado sólido o la ciencia de polímeros debido a la enorme versatilidad de muestreo y a la potencia de la información que suministra, como por ejemplo la identificación de especies químicas, los estados conformacionales de moléculas o la determinación del grado de anisotropía estructural en muestras orientadas.

La radiación infrarroja fue descubierta por William Herschel en 1800 como resultado de un estudio sobre la capacidad de calentamiento de los diversos colores en que se descompone la luz del sol al atravesar un prisma [15-18]*. No obstante, no fue hasta la década de los 40 del siglo XX cuando aparecieron los primeros equipos comerciales debido al enorme desarrollo que sufrió la tecnología infrarroja durante la segunda guerra mundial. Estos primeros instrumentos utilizaban prismas como elementos dispersivos, introduciéndose las redes de difracción en la década de los 50. Sin embargo, el desarrollo más relevante que ha sufrido la técnica ha sido la implementación de espectrómetros no dispersivos, apareciendo instrumentos comerciales a finales de la década de los 60 del siglo XX, que aprovechan las bondades matemáticas de la transformada de Fourier para la adquisición de interferogramas (Intensidad *vs.* Diferencia de camino óptico) que posteriormente son convertidos matemáticamente en espectros (Intensidad *vs.* Energía), aumentando de forma

* En este punto no puedo evitar reproducir una frase que aparece en el tercero de los artículos citados y que parece casi una predicción del desarrollo de la espectroscopia IR: *‘For, notwithstanding I may be inclined to believe that all phenomena in which heat is concerned [...] may be explained on the principle of heat-making rays, and vibrations occasioned by them in the parts of bodies’.*

muy notable no sólo la velocidad de adquisición sino también la sensibilidad de los equipos. Hoy en día la técnica de espectroscopia FTIR se ha impuesto totalmente sobre los equipos con funcionamiento dispersivo debido a las enormes ventajas que presenta.

El funcionamiento de la espectroscopia IR se basa en la absorción de determinadas frecuencias del espectro IR que son resonantes con alguna de las posibles transiciones entre estados vibracionales del material iluminado. Sin embargo, no todos los estados vibracionales pueden ser observados mediante esta técnica, sino que sólo serán activas aquellas vibraciones que conlleven un cambio en el momento dipolar permanente puesto que el Hamiltoniano de la interacción está descrito por la expresión $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, donde $\vec{\mu}$ representa el momento dipolar y \vec{E} el vector de campo eléctrico de la radiación incidente. Como primera aproximación, es posible considerar la densidad de estados vibracionales de una molécula descrita por una función cuadrática (comportamiento armónico), de forma que sólo las transiciones que impliquen un cambio de número cuántico vibracional, n , en una unidad serán permitidas. Sin embargo, la energía potencial de vibración del enlace molecular (potencial de Morse) presenta cierta anarmonicidad, y es esta anarmonicidad la que permite procesos a órdenes superiores al dipolar eléctrico como son la aparición de modos de combinación ($\omega_1 + \omega_2$), armónicos (2ω), resonancias de Fermi (desdoblamiento de bandas debido a la interacción de sobretonos con modos fundamentales de vibración) o las llamadas *bandas calientes* (transiciones entre estados vibracionales poblados térmicamente y distintos del estado fundamental) en los espectros (Fig. 2.4) [19, 20].

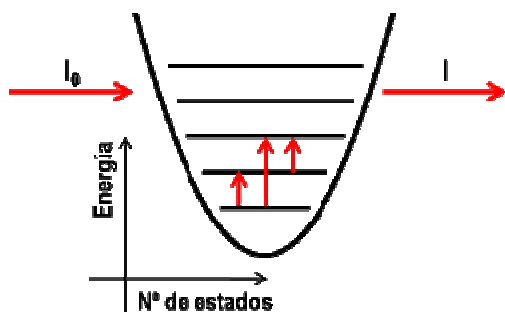


Figura 2.4. Representación esquemática del proceso de absorción IR. Parte de la radiación incidente, aquella cuya energía coincide con una transición entre estados vibracionales, es absorbida. Las flechas representan, de izquierda a derecha, un modo fundamental, un modo armónico y una banda caliente respectivamente.

Experimentalmente, lo que se detecta es la fracción de luz incidente que atraviesa la muestra para cada frecuencia[†], esto es, la transmitancia, T . Esta magnitud varía exponencialmente con el grosor o concentración de sustancia absorbente, por lo que es necesario su transformación a absorbancia, A , que varía linealmente con la concentración de sustancia absorbente de acuerdo a la ley de Lambert-Beer, para llevar a cabo medidas cuantitativas. Ambas magnitudes están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.3)$$

donde I representa la intensidad transmitida e I_0 la intensidad incidente.

Como ya se ha comentado brevemente, en la espectroscopia FTIR se registran interferogramas que son posteriormente transformados en espectros. Así, un espectrómetro por transformada de Fourier no posee elementos dispersivos sino que consta de un interferómetro, lo que hace posible la adquisición simultánea de la señal en todo el rango espectral aumentando de

[†] Es posible también trabajar en reflexión siendo en este caso necesario aplicar las relaciones de Kramers-Kronig para relacionar la Reflectancia con la Absorbancia.

forma muy notable la velocidad de adquisición de datos y mejorando la relación señal-ruido (ventaja de Fellgett). Por otro lado, el rendimiento óptico de un interferómetro es varios órdenes de magnitud superior al de un espectrómetro convencional (ventaja de Jaquinot) y la calibración de las posiciones relativas de los espejos del interferómetro mediante un láser permite la coadición de datos (ventaja de Connes). Tras la adquisición del interferograma correspondiente es

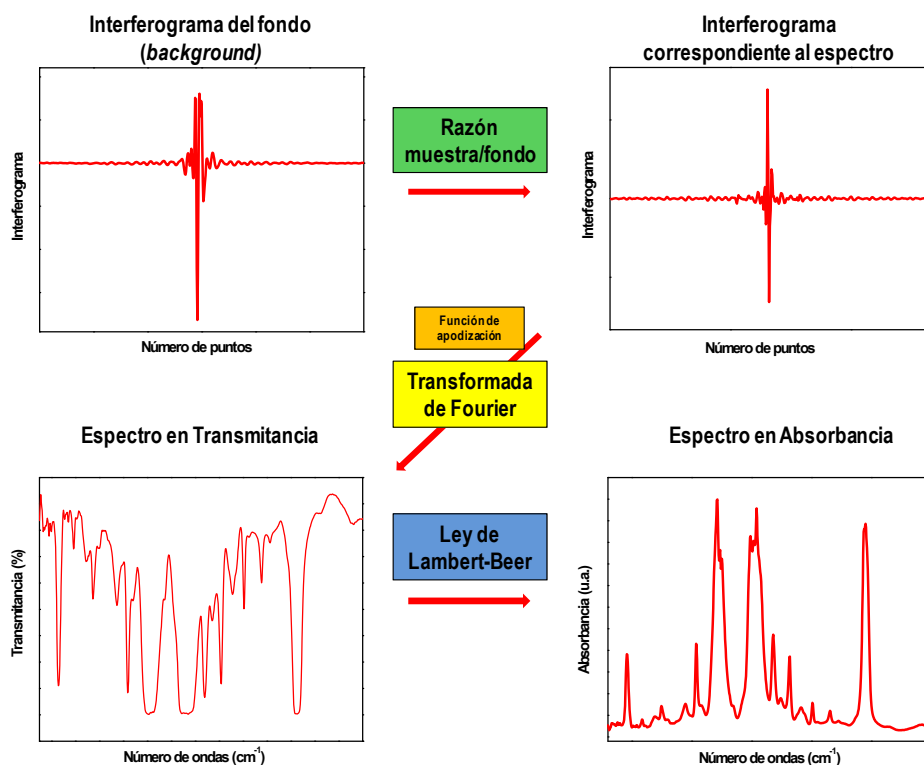


Figura 2.5. Representación esquemática de los principales pasos a seguir para la obtención de un espectro mediante espectroscopia FTIR. A partir de la razón entre el interferograma del fondo (*background*) y el de la muestra se obtiene el interferograma correspondiente a la absorción de la radiación IR por la muestra. Posteriormente, y previa aplicación de la función de apodización, se procede a aplicar al interferograma la transformada de Fourier obteniendo de esta manera el espectro IR. Por último, para el análisis correcto de los resultados, es necesaria la transformación de Transmittancia a Absorbancia mediante la aplicación de la ley de Lambert-Beer.

necesario aplicar a la señal la transformada de Fourier, que convertirá diferencia de camino óptico en número de ondas, para obtener un espectro.

Por otro lado, el carácter vectorial del momento dipolar permite la obtención de información orientacional de la muestra inspeccionada simplemente mediante la iluminación con luz polarizada. Así, recogiendo espectros con luz polarizada linealmente en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de orientación de la muestra se puede construir la razón dicróica, D , que es la razón entre la absorbancia cuando se ilumina con la polarización en la dirección paralela (A_{\parallel}) y la absorbancia cuando se ilumina con la polarización en la dirección perpendicular (A_{\perp}). De este modo, una muestra sin orientación alguna presentará un valor de D igual a uno, mientras que en una muestra orientada el valor de D será mayor o menor que uno dependiendo de la orientación relativa del momento dipolar de la vibración analizada con respecto a la dirección de orientación de la muestra. En el caso de que para una vibración concreta D sea mayor que uno, se dice que dicho modo de vibración presenta dicróismo paralelo mientras que en el caso de que D sea menor que uno se dice que presenta dicróismo perpendicular. Además, en muestras con anisotropía estructural es necesaria la realización de medidas polarizadas para un análisis cuantitativo conformacional ya que los espectros medidos sin polarización externa mantienen efectos debidos a la orientación de la muestra [21]. Así, para el análisis conformacional de muestras con anisotropía estructural una estrategia adecuada es calcular los espectros de factor estructural contruidos a partir de los espectros polarizados mediante una relación matemática adecuada a la geometría de la orientación que presenta la muestra [19].

También es posible obtener información sobre la orientación de las muestras realizando espectroscopia FTIR con modulación de la polarización (PM-FTIR), que es una técnica espectroscópica que permite la medida directa del espectro de

diferencia dicróica, denominado PMDD, al utilizar un modulador fotoelástico (PEM) que varía la polarización de la luz incidente a una frecuencia elevada [22]. A diferencia del caso en que las medidas polarizadas se llevan a cabo una tras otra, la técnica PM-FTR carece de las fluctuaciones instrumentales o de la muestra que pueden producirse durante la medida consecutiva de los espectros en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente. El funcionamiento de esta técnica se basa en el cambio de birrefringencia que experimenta el PEM, que ya de por sí es un cristal birrefringente, al aplicar sobre él una tensión mecánica debido a las características fotoelásticas del mismo. De este modo, al aplicar sobre el PEM una tensión periódica se genera en el mismo una birrefringencia oscilante. Antes del PEM se coloca un polarizador lineal con el eje óptico a 45° respecto del eje óptico del PEM que divide el campo eléctrico incidente en dos componentes con polarizaciones ortogonales de igual amplitud. Cuando la luz polarizada entra en el PEM, la birrefringencia que posee introduce un desfase o retardo entre las dos componentes que oscila en función del tiempo de forma que cuando el retardo introducido es igual a $\lambda/2$, el PEM actúa como un dispositivo que rota la polarización a una frecuencia elevada entre dos estados polarizados linealmente y perpendiculares entre ellos. La señal que alcanza el detector posee dos componentes que es necesario separar electrónicamente dando lugar al espectro diferencia, $I_{\text{dif}}=I_{\parallel}-I_{\perp}$, y al espectro suma, $I_{\text{sum}}=I_{\parallel}+I_{\perp}$, que constituye el espectro del fondo (*background*). El espectro dicróico obtenido mediante modulación de la polarización se construye entonces a través de la razón entre el espectro diferencia y el espectro suma, $I_{\text{PMDD}}= I_{\text{dif}} / I_{\text{sum}}$.

2.7.1.1 Microespectroscopia Infrarroja

Las ventajas que ofrece la espectroscopia FTIR pueden ser aprovechadas junto con la resolución espacial que ofrece la microscopía al acoplar un espectrómetro a un microscopio. En el caso de la microespectroscopia IR, debido a la anchura del rango espectral de trabajo, se utilizan objetivos reflectivos tipo Cassegrain o Schwartzchild así como condensadores del mismo tipo. La resolución espacial se consigue mediante la colocación de una apertura remota a la entrada del objetivo para definir la zona que se discriminará espacialmente en la muestra.

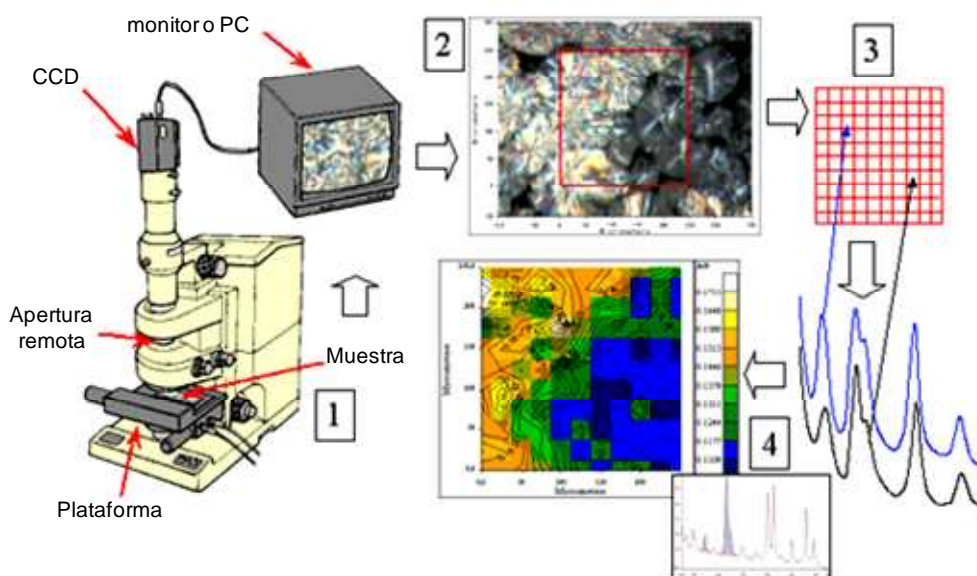


Figura 2.6 Representación del proceso para la obtención de mapas espectrales mediante microespectroscopia IR. a) Microscopio IR; b) Selección de la región a cartografiar; c) Adquisición de un espectro en cada posición espacial; d) Construcción del mapa espectral a partir del análisis de los espectros.

Aparte de la resolución espacial que ofrece el acoplamiento de un microscopio a un espectrómetro, el uso de plataformas de microscopio

controladas por ordenador permite la posibilidad de realizar cartografía espectroscópica.

El equipo que se utilizó durante la realización de este trabajo fue un microscopio *i-Series IMAGE* acoplado a un espectrómetro por transformada de Fourier *Spectrum GX 2000 FTIR (Perkin Elmer)*. El objetivo y condensador utilizados fueron tipo Cassegrain con una magnificación de 15× y una apertura numérica de 0.6. Se utilizó un detector de Mercurio-Cadmio-Teluro (MCT) refrigerado con nitrógeno líquido. Las condiciones en que se recogieron los espectros se irán especificando a lo largo del texto. Cuando fue necesario se llevo a cabo la deconvolución de los espectros mediante el uso del software *PeakFit 4.12* y se utilizaron curvas gaussianas.

2.7.1.2 Microespectroscopia Infrarroja con Radiación Sincrotrón (MIRAS)

La microespectroscopia infrarroja con radiación sincrotrón aprovecha las características excepcionales que posee la luz sincrotrón como fuente de iluminación IR.

La electrodinámica clásica de Maxwell-Lorentz explica el hecho de que una partícula cargada y acelerada emita radiación. Sin embargo, cuando las partículas cargadas viajan a velocidades relativistas las características que presenta la radiación emitida son radicalmente distintas [23]. Así, la radiación sincrotrón, emitida al curvar la trayectoria de electrones que viajan a velocidades cercanas a la de luz, es luz blanca con un alto flujo fotónico (γ/s), un alto brillo ($\gamma/s \cdot mm^2 \cdot mrad^2$) y altamente polarizada en el plano de la trayectoria que siguen los electrones. El brillo que posee la luz sincrotrón en la región IR del espectro

electromagnético es alrededor de 3 órdenes de magnitud superior que el de las fuentes convencionales[‡] [24, 25].

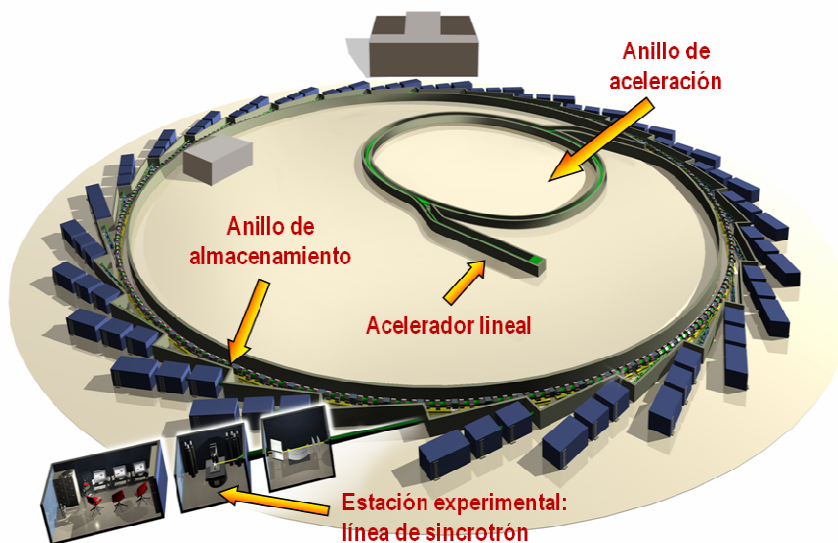


Figura 2.7. Representación esquemática de las principales partes de que consta un sincrotrón: los electrones son extraídos de un generador de electrones y sometidos a una primera aceleración en un acelerador lineal. A través de una línea de transferencia son introducidos en el anillo de aceleración donde son acelerados mediante cavidades de radio frecuencias hasta alcanzar una velocidad cercana a la de la luz. Mediante una segunda línea de transferencia, los electrones son inyectados en el anillo de almacenamiento en el que se insertan los dispositivos que curvan su trayectoria y la radiación emitida se recoge y transporta hasta la estación experimental, diseñada acorde a la técnica que se desee. Todo el camino que recorren los electrones se mantiene en condiciones de ultra alto vacío.

Aunque las características de la luz sincrotrón en la región IR del espectro como fuente de iluminación para la realización de espectroscopia habían sido estudiadas con anterioridad [26-28], no fue hasta 1993 cuando se construyó la primera línea de sincrotrón dedicada a la microespectroscopia IR en el *National Synchrotron Light Source* del *Brookhaven National Laboratory* (Upton, Nueva York,

[‡] Una fuente térmica convencional a 2000 K emite más intensidad total, sin embargo, el reducido tamaño y la pequeña dispersión angular que posee la luz sincrotrón hacen que el brillo (número de fotones por unidad de tiempo, área y ángulo sólido) sea muy superior que el de una fuente IR convencional.

EE.UU.) [29-31], y cinco años después se demostró la posibilidad de obtener espectros a través de una apertura de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ en el desaparecido sincrotrón *LURE* (Orsay, París, Francia) [32]. En la actualidad hay más de 20 líneas de sincrotrón dedicadas a la espectroscopia IR así como otras en fase de construcción o aprobadas [33]. Este es el caso de la futura línea de Microespectroscopia Infrarroja con Radiación Sincrotrón (MIRAS) cuyo proyecto ha sido aprobado para su construcción durante la segunda fase de desarrollo del sincrotrón español *ALBA* (Cerdanyola del Vallés, Barcelona, España) [34, 35].

Las líneas de IR con luz sincrotrón utilizan, tanto las que están en funcionamiento como las proyectadas, como elemento de producción de la radiación imanes de curvatura (*bending magnets*). La radiación que se genera mediante estos dispositivos puede dividirse en dos tipos de acuerdo a sus diferentes características, y se denominan radiación de imán de curvatura, BMR (*Bending Magnet Radiation*) y radiación de borde, ER (*Edge Radiation*). Las líneas de sincrotrón para la realización de espectroscopia IR explotan tanto una como la otra o incluso las dos simultáneamente, ya sea en una misma rama o en varias ramas distintas mediante la separación espacial de los dos tipos de radiación.

Una vez que el haz ha sido extraído del imán de curvatura y ha sido conducido por medio de espejos hasta la estación experimental, se acopla a equipos de microespectroscopia IR comerciales. Debido a las características de la radiación IR, las líneas de conducción del haz de luz sincrotrón sólo precisan de una purga de nitrógeno para prevenir la absorción durante el camino que recorre el haz, abaratando de forma muy notable el coste de mantenimiento frente a líneas de rayos X, que precisan de una conducción en vacío.

Los experimentos de MIRAS que se han llevado a cabo en este trabajo se realizaron en la línea *SMIS* del sincrotrón *SOLEIL* (Gif-sur-Yvette, París,

2. Materiales, preparación de muestras y técnicas experimentales

Francia) [36, 37], así como en la línea *IRIS* del sincrotrón *BESSY II* (Berlín, Alemania) [38, 39].

La línea *SMIS* consta de dos ramas experimentales, cada una de las cuales explota un tipo de radiación distinta:

- i) la rama BMR consta de un microscopio *CONTINUUM XL* acoplado a un espectrómetro por transformada de Fourier *NEXUS 5700 FTIR* (*Thermo Scientific*).
- ii) la rama ER consta de un microscopio *NIC-PLAN* acoplado a un espectrómetro por transformada de Fourier *Nicolet Magna-FTIR 560* (*Thermo Scientific*).



Figura 2.8. Arriba: Estación experimental de la línea de microespectroscopia con radiación sincrotrón *SMIS* (Rama BMR). Abajo izquierda: Vista del interior del sincrotrón *SOLEIL* (Gif-sur-Yvette, París, Francia). Abajo derecha: detalle de la luz sincrotrón antes de entrar en el interferómetro, en la caja de espejos (caja negra a la derecha en la imagen superior) que se utiliza para el alineamiento del haz de luz sincrotrón y la entrada del interferómetro.

Ambos microscopios utilizan objetivos y condensadores tipo Schwartzchild con una magnificación $32\times$ y una apertura numérica de 0.6, así como detectores MCT refrigerados con nitrógeno líquido. Las condiciones en que se recogieron los espectros se irán especificando a lo largo del texto. Cuando fue necesario se llevo a cabo la deconvolución de los espectros mediante el uso del software *PeakFit 4.12* y se utilizaron curvas gaussianas.

La línea *IRIS* explota sólo la radiación BMR y consta de un microscopio *CONTINUUM XL* acoplado a un espectrómetro por transformada de Fourier *NEXUS 870 FTIR (Thermo Scientific)*. El microscopio utiliza objetivos y condensadores tipo Schwartzchild con una magnificación $32\times$ y una apertura numérica de 0.6, así como un detector MCT refrigerado con nitrógeno líquido. Esta línea dispone de un dispositivo para realizar microespectroscopia IR con modulación de la polarización que utiliza un modulador fotoelástico de ZnSe operando a 50 kHz *PEM-90 II (Hinds Instruments)* y un desmodulador *SSD 100 (GWC Technologies)*. Las condiciones en que se recogieron los espectros se irán especificando a lo largo del texto.

2.7.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman aprovecha la dispersión inelástica de la radiación para obtener información sobre los estados vibracionales de la materia. Al igual que la espectroscopia IR, la espectroscopia Raman es una técnica analítica muy potente debido a la facilidad de muestreo y a la información que suministra. Es por esto por lo que la espectroscopia Raman encuentra aplicación en campos tan diversos como la biología, la física de estado sólido, la conservación del patrimonio artístico y cultural o la ciencia de polímeros.

El efecto Raman fue descubierto en 1928 por Chandrasekara Venkata Raman en colaboración con uno de sus estudiantes, Kariamanikkan Srinivasa Krishnan,

al trabajar sobre los fenómenos de dispersión de luz por líquidos como análogo óptico al recién descubierto efecto Compton [40-43]. C.V. Raman obtuvo el premio Nobel de Física por el descubrimiento del efecto que lleva su nombre en 1930 [44], aunque es cierto que sin el trabajo teórico que llevó a cabo Adolf Smekal en 1923 [45], y que supuso la predicción teórica del efecto Raman, difícilmente éste habría sido descubierto. Simultáneamente al trabajo que C.V. Raman llevó a cabo en Bangalore (India), es también justo mencionar los experimentos que estaban desarrollando por un lado Landsberg y Mandelstam en Moscú (URSS) sobre la dispersión de la luz por sólidos y por otro lado Cabannes y Rocard en París (Francia) sobre la dispersión en gases [46]. La explicación teórica completa del efecto Raman fue publicada en 1934 por Placzek introduciendo el concepto semi-clásico de polarizabilidad de enlace y derivando así expresiones cuantitativas para la intensidad de la dispersión inelástica de la luz [47]. A pesar de la importancia del descubrimiento y de su aplicación inmediata al estudio de la estructura molecular de la materia, la verdadera revolución en la técnica tuvo lugar con la invención del láser a principios de la década de los 60 del siglo XX y su acoplamiento como fuente de iluminación a espectrómetros Raman durante esta década. La espectroscopia Raman ha seguido su desarrollo desde entonces dando lugar a diferentes técnicas basadas en el efecto Raman, entre las cuales se encuentran la espectroscopia FT-Raman (espectroscopia Raman por transformada de Fourier) [48], la espectroscopia CARS (espectroscopia Raman antistokes coherente) [49] o la espectroscopia SERS (espectroscopia Raman aumentada por superficie) [50].

La dispersión de la radiación electromagnética por la materia puede tener lugar de forma elástica, esto es, tanto el fotón incidente como el dispersado poseen la misma energía, o puede producirse de manera inelástica, esto es,

existiendo una diferencia en energías entre el fotón incidente y el dispersado. El primero de los casos es conocido como dispersión Rayleigh, Fig. 2.9a, mientras que el segundo da lugar a procesos diferentes según sea la naturaleza de la excitación fundamental involucrada en el proceso de dispersión. Así, de forma general, magnones, rotones, polaritones, fonones acústicos y un largo etcétera de excitaciones pueden verse involucradas en un proceso de dispersión inelástica.

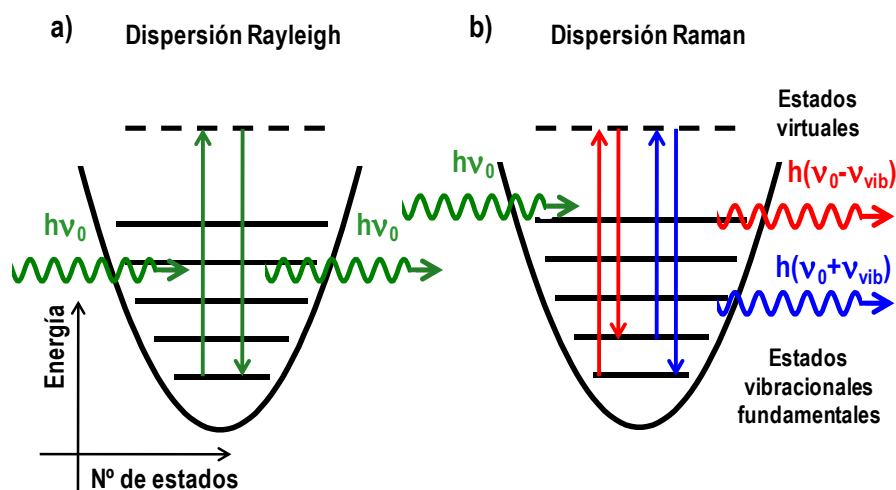


Figura 2.9. Representación esquemática de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman. a) El proceso de dispersión Rayleigh se trata de un fenómeno elástico y, por tanto, tras la excitación de la molécula a un estado virtual y su posterior desexcitación, el fotón incidente y el dispersado poseen la misma energía. b) En el caso de la dispersión Raman, la desexcitación desde el estado virtual se produce hasta un estado de mayor energía que el estado vibracional inicial y, por tanto, el fotón dispersado posee una energía menor que el incidente (dispersión Raman Stokes – en rojo en la Figura), o hasta un estado de menor energía que el inicial y, por tanto, el fotón dispersado tendrá una energía mayor que el incidente (dispersión Raman anti-Stokes – en azul en la Figura).

En el caso del efecto Raman la dispersión inelástica de la luz resulta de la excitación de las vibraciones moleculares o fonones ópticos, que son los responsables de las fluctuaciones del momento dipolar de enlace que dan lugar en última instancia al efecto Raman. Así, el fotón incidente excita a la molécula

desde un estado vibracional a un estado vibracional virtual[§], produciéndose posteriormente la desexcitación de la molécula a un estado vibracional distinto del de partida junto con la emisión de un fotón con energía igual a la diferencia energética entre los estados inicial y final.(Fig. 2.9b) En caso de que el estado inicial posea una energía mayor que el final, la frecuencia del fotón dispersado será menor que la del fotón incidente, dando lugar a la parte Stokes del espectro Raman. Si la situación es la contraria, esto es, el estado final es de menor energía que el inicial, la frecuencia del fotón dispersado será mayor que la del fotón incidente, dando lugar a la parte anti-Stokes del espectro Raman. De esta manera y debido al carácter virtual de los estados a los que el fotón incidente excita la molécula, el desplazamiento en frecuencia que sufre el fotón dispersado respecto a la frecuencia de iluminación es independiente de la energía del fotón incidente y, además, las posiciones de las bandas Stokes y Anti-Stokes son simétricas respecto de la frecuencia de iluminación. Sin embargo, la intensidad de la dispersión Raman depende fuertemente de la longitud de onda de excitación de acuerdo a la siguiente ecuación [51]:

$$I_{RAMAN} = \frac{2^4 \pi^3}{5 \cdot 3^4 \cdot c^4} \frac{h I_L N}{\mu \nu \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}} \right)} (\nu_0 - \nu)^4 (45\alpha'^2 + 7\gamma'^2) \quad (2.5)$$

donde:

$c \equiv$ velocidad de la luz en vacío;

$h \equiv$ constante de Planck;

$K \equiv$ constante de Boltzmann;

$I_L =$ la intensidad de iluminación;

[§] Estos estados se denominan virtuales en tanto que no pertenecen a la densidad de estados vibracionales de la molécula sino que sólo existen como resultado de la interacción con la radiación incidente y poseen un tiempo de vida medio muy corto.

N = número de centros de dispersión;

T = temperatura;

μ = masa reducida de los átomos involucrados en la vibración;

ν_0 = frecuencia de excitación;

ν = frecuencia de la vibración;

$\alpha' \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ = valor medio del invariante del tensor de polarizabilidad;

$\gamma' \equiv \frac{1}{2}((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2)^{\frac{1}{2}}$ = anisotropía del tensor de polarizabilidad;

En comparación con la dispersión Rayleigh, el proceso de dispersión Raman es 6 órdenes de magnitud más débil. Además la parte anti-Stokes del espectro es más débil que la Stokes ya que la población de los niveles energéticos queda descrita por la ley de Maxwell-Boltzman y el proceso anti-Stokes involucra estados iniciales poblados térmicamente y, por tanto, la probabilidad de que ocurra es menor que en el caso del proceso Stokes. Por otro lado, en el caso en que el proceso Raman se produzca de forma resonante, esto es, cuando el estado virtual se encuentra cerca energéticamente de un estado perteneciente a la densidad de estados electrónicos de la molécula, se produce un aumento en la señal Raman de alrededor de 3 órdenes de magnitud. Este aumento de la intensidad por resonancia es la base de la espectroscopia Raman resonante [52].

De forma análoga a las reglas de selección en la espectroscopia IR, no todas las vibraciones moleculares son observables mediante la espectroscopia Raman sino que sólo aquellas que produzcan un cambio en la polarizabilidad del enlace molecular serán activas. La polarizabilidad, α , está relacionada con el momento dipolar inducido en un material por la presencia de un campo eléctrico mediante la expresión $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$, donde $\vec{\mu}$ representa el momento dipolar inducido y \vec{E} el

campo eléctrico^{**}. La polarizabilidad es por tanto un tensor de rango 2 y, en general, simétrico. Así, la intensidad Raman depende también de la configuración geométrica en que estén dispuestos el campo eléctrico incidente y la muestra así como de la geometría de recolección. De esta forma, la manera de estudiar orientación en muestras con anisotropía estructural difiere notablemente del caso en que se utilice espectroscopia IR. En este caso, y aunque para la caracterización completa del material sería necesario conocer todos los elementos del tensor de polarizabilidad, es posible utilizar la razón de despolarización, ρ , que, eligiendo como eje z la dirección de iluminación y con una detección en geometría de retrodispersión (*backscattering*), esto es, las direcciones de iluminación y de detección forman 180°, es la razón entre la intensidad producida por el elemento y_x del tensor y la producida por el elemento y_y para un modo de vibración determinado (Fig. 2.10) [53]. Así, es necesario el empleo de dos polarizadores, uno para polarizar la luz incidente en la dirección deseada y uno para analizar la luz dispersada^{††}.

Sin embargo, el análisis de intensidades de los modos Raman es realmente complejo y, a nivel práctico, es preferible la comparación del valor que toma la razón de despolarización en la muestra orientada y sin orientar. Del carácter tensorial de la polarizabilidad también se desprende que el análisis conformacional de muestras con anisotropía estructural debe realizarse con luz despolarizada o, cuando menos, polarizada circularmente, siempre que la muestra no presente dicroísmo circular, para minimizar en la mayor medida posible las contribuciones debidas a la orientación.

^{**} La polarizabilidad tiene en cuenta la respuesta de un material ante un campo eléctrico externo. La contribución teórica de Placzek fue la extensión de este concepto puramente macroscópico a la distribución de cargas presente en el enlace molecular.

^{††} A estos polarizadores se les denomina polarizador y analizador respectivamente.

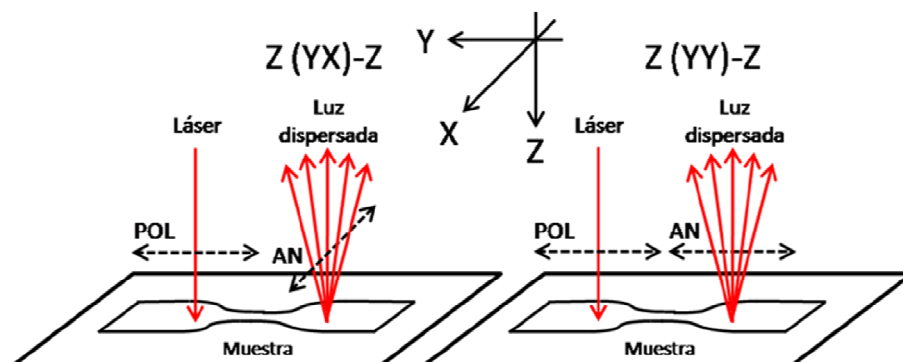


Figura 2.10. Representación esquemática de las configuraciones geométricas necesarias entre polarizador (POL) y analizador (AN) para la obtención de la razón de despolarización en geometría de retrodispersión. En la imagen de la izquierda es el elemento α_{yx} del tensor de polarizabilidad el que será responsable de la señal detectada, mientras que para la imagen de la derecha es el elemento α_{yy} . La notación A(BC)D que aparece sobre cada imagen denota por orden las direcciones de iluminación, del polarizador, del analizador y de detección.

Además de la información química que suministra la espectroscopia Raman, es posible, al igual que con la espectroscopia IR, aprovechar la resolución espacial que ofrece la microscopía al acoplar un espectrómetro Raman a un microscopio. En este caso la resolución espacial queda definida por el tamaño del haz del láser en el punto de enfoque. Por otro lado el uso de plataformas de microscopio controladas por ordenador permite realizar cartografía espectroscópica.

El equipo utilizado durante la realización de este trabajo fue un microscopio *RENISHAW inVia-Reflex Raman*. Las condiciones en que se recogieron los espectros se irán especificando a lo largo de texto.

2.8 REFERENCIAS

- [1] B. Lotz, J. C. Wittmann y A. J. Lovinger, *Polymer* **37**, 22, 4979 (1996).
- [2] R. D. Daubeny y C. W. Bunn, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **226**, 1167, 531 (1954).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their properties and applications* (Academic Press, Londres, UK, 1996).
- [4] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications* (Taylor and Francis, Boca Raton, FL, EE.UU, 2006).
- [5] J. B. Kinsinger y R. E. Hughes, *Journal of Physical Chemistry* **63**, 12, 2002 (1959).
- [6] W. L. Hergenrother y C. J. Nelson, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **12**, 12, 2905 (1974).
- [7] R. Benavente y M. L. Cerrada, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 487.
- [8] J. X. Li, W. L. Cheung y D. M. Jia, *Polymer* **40**, 5, 1219 (1999).
- [9] A. Mehta, U. Gaur y B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **16**, 2, 289 (1978).
- [10] I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers* (John Wiley & Sons, INC., Chichester, Sussex, New York, 1983).
- [11] J. M. García-Martínez, S. Areso, J. Taranco y E. Collar, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004).
- [12] W. Brostow, en *Physical Properties of Polymer Handbook*, editado por J. E. Mark (Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2007).
- [13] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (Springer Science+Business Media, New York, 2003).
- [14] E. Pérez Tabernero, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 475.
- [15] W. Herschel, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **90**, 255 (1800).

- [16] W. Herschel, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **90**, 284 (1800).
- [17] W. Herschel, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **90**, 293 (1800).
- [18] W. Herschel, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **90**, 437 (1800).
- [19] H. W. Siesler y K. Hollan-Moritz, *Infrared and Raman spectroscopy of polymers* (Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1980), p. 373.
- [20] N. B. Colthup, H. D. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1990).
- [21] Y. Liang, D. Mauran, R. E. Prud'Homme y C. Pellerin, Applied Spectroscopy **62**, 9, 941 (2008).
- [22] M. Schmidt, en *Exploring synthetic and biological polymer composites with polarization modulated mid-infrared synchrotron radiation* (Tesis doctoral, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2007), p. 111.
- [23] M. C. García-Gutiérrez y D. R. Rueda, en *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, editado por T. A. Ezquerro, M. C. García-Gutiérrez, M. A. Gómez y A. Nogales (Lect. Notes Phys., Springer, Berlin, Heidelberg, 2009).
- [24] T. I. Smith, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment **483**, 1-2, 565 (2002).
- [25] P. Dumas y L. Miller, J. Biol. Phys. **29**, 2, 201 (2003).
- [26] J. R. Stevenson, H. Ellis y R. Bartlett, Appl. Opt. **12**, 6 (1973).
- [27] G. P. Williams, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research **195**, 1-2, 383 (1982).
- [28] W. D. Duncan y G. P. Williams, Appl. Optics **22**, 18, 2914 (1983).
- [29] J. A. Reffner, P. A. Martoglio y G. P. Williams, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2, 1298 (1995).
- [30] G. L. Carr, J. A. Reffner y G. P. Williams, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2, 1490 (1995).
- [31] G. L. Carr, M. Hanfland y G. P. Williams, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2, 1643 (1995).
- [32] N. Jamin, P. Dumas, J. Moncuit, W. H. Fridman, J. L. Teillaud, G. L. Carr y G. P. Williams, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **95**, 9, 4837 (1998).
- [33] www.lightsources.org.
- [34] www.miras2.es.

- [35] www.cells.es.
- [36] P. Dumas, F. Polack, B. Lagarde, O. Chubar, J. L. Giorgetta y S. Lefrancois, *Infrared Physics & Technology* **49**, 1-2, 152 (2006).
- [37] www.synchrotron-soleil.fr.
- [38] www.helmholtz-berlin.de.
- [39] U. Schade, A. Roseler, E. H. Korte, F. Bartl, K. P. Hofmann, T. Noll y W. B. Peatman, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3, 1568 (2002).
- [40] C. V. Raman y K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [41] C. V. Raman, *Nature* **121**, 619 (1928).
- [42] C. V. Raman, *Indian J. Phys* **2**, 387 (1928).
- [43] C. V. Raman y K. S. Krishnan, *Nature* **121**, 711 (1928).
- [44] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.html.
- [45] A. Smekal, *Naturwissenschaften* **11**, 873 (1923).
- [46] R. S. Krishnan y R. K. Shankar, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, JAN, 1 (1981).
- [47] G. Placzek, *Handbuch der Radiologie* **2**, 6, 205 (1934).
- [48] P. Hendra, C. Jones y G. Warnes, *Fourier Transform Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications* (Ellis Horwood, Chichester, 1991).
- [49] A. M. Zheltikov, *Journal of Raman Spectroscopy* **31**, 8-9, 653 (2000).
- [50] K. Kneipp, *Physics Today* **60**, 11, 40 (2007).
- [51] D. A. Long, *Raman Spectroscopy* (McGraw Hill, New York, NY, EE.UU, 1977).
- [52] E. V. Efremov, F. Ariese y C. Gooijer, *Analytica Chimica Acta* **606**, 2, 119 (2008).
- [53] M. Tanaka y R. J. Young, *J. Mater. Sci.* **41**, 3, 963 (2006).

3. DESARROLLO Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS

3.1 INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono de pared múltiple son sistemas de baja dimensionalidad resultado del arrollamiento de láminas de grafeno para dar como resultado estructuras cilíndricas coaxiales con diámetros del orden del nanómetro y longitudes del orden de la micra [1, 2]. Poseen, por tanto, una elevada relación de aspecto, esto es, una elevada superficie por unidad de volumen, así como unas excelentes propiedades eléctricas [3], térmicas [4] y mecánicas, con un módulo de Young del orden de los TPa y una resistencia a la tracción del orden de las decenas de GPa [5, 6]. Así, la combinación de estas propiedades con las de materiales poliméricos puede dar lugar a materiales nanocompuestos con propiedades mejoradas de enorme interés.

Para que las propiedades de los CNTs puedan ser plenamente aprovechadas es necesario alcanzar una buena dispersión de estas nanopartículas en las matrices poliméricas. En concreto, la mejora de las propiedades mecánicas depende principalmente de la buena dispersión de las nanocargas en la matriz de forma que se cree una red entrelazada de nanotubos que permita que los esfuerzos se transfieran de forma eficiente del polímero a los nanotubos [7, 8], aunque existen otros factores a tener en cuenta como son el alineamiento de los nanotubos en una dirección preferencial o la transferencia directa de esfuerzos en la interfase polímero-nanotubo mediante la creación de interacciones entre ambos. No obstante, la tendencia que poseen los CNTs a formar agregados debido a las interacciones de Van der Waals que se establecen entre ellos junto con su carácter apolar dificulta la dispersión de los mismos en materiales

poliméricos. Se han empleado, por tanto, diversos métodos para la preparación de materiales nanocompuestos con CNTs, tales como la polimerización *in-situ* [9-11], la mezcla en disolución [12, 13] o la mezcla directa en el fundido [14, 15] y, con objeto de mejorar la dispersión, se ha utilizado comúnmente la modificación química o física de los nanotubos con la intención de establecer interacciones entre nanotubo y polímero [16-18]. Sin embargo, el desarrollo de metodologías viables industrialmente, esto es, fácilmente escalables, que no usen disolventes para el preprocesado de los materiales y que sean de bajo coste, es fundamental para la implantación de estos materiales, especialmente en el área de polímeros termoplásticos de alto consumo como el iPP e ingenieriles como el PET. Para ello, el estudio de estrategias de predispersión de los NTs en matrices poliméricas que se desarrollen con el material polimérico en estado sólido es de gran importancia para el aprovechamiento completo de las propiedades conjuntas de ambos materiales.

Existen diferentes técnicas de preprocesado de polímeros en estado sólido como son el llamado *ball-milling*, que consiste en la pulverización del material mediante el aporte de energía mecánica a través de choques con esferas metálicas y que es el método más común, o el método conocido como *Solid State Shear Pulverization* [19], que pulveriza el material polimérico en estado sólido mediante cizalla en extrusoras modificadas que operan a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del material en el caso de polímeros semicristalinos y por debajo de la temperatura de transición vítrea en el caso de polímeros amorfos. Ambos métodos han sido utilizados con éxito en la preparación de mezclas de polímeros inmiscibles al producir una reducción en el tamaño de las fases de dichas mezclas [20-22]. Aún así, el mayor inconveniente que presentan estos métodos es la reducción que provocan en el peso molecular de los polímeros mediante procesos de escisión de cadena. Sin embargo, se ha

demostrado que el uso de técnicas de molido a temperatura criogénica produce una menor reducción en el peso molecular de los materiales poliméricos preservando, por tanto, en mayor medida las propiedades iniciales de los mismos [23, 24].

En este capítulo se expondrá la investigación que se ha realizado respecto al desarrollo de un método de predispersión de los MWCNTs, basado en la fabricación de *masterbatches* en forma de polvo con una concentración en peso de NTs del 15% mediante molido conjunto de los materiales a temperatura criogénica, así como la caracterización de las propiedades finales de los nanocompuestos que se prepararon mediante la mezcla en el fundido de dichos *masterbatches* con las matrices para dar lugar a materiales compuestos con concentraciones en peso de MWCNTs que van desde el 0.1% hasta el 1%. El objetivo fundamental fue la mejora de las propiedades mecánicas finales de los nanocompuestos, ya que, aunque la mejora de las propiedades eléctricas es también importante, los umbrales de percolación eléctrica con MWCNTs se encuentran alrededor del 2% en peso en el caso de iPP [25-28] y entre el 1% y el 2% para PET [29-31], por encima de las concentraciones empleadas en este trabajo.

3.2 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MASTERBATCHES

3.2.1 Elección de las condiciones de preparación de los *masterbatches*

De forma previa a la preparación de los *masterbatches* y con la intención de seleccionar las condiciones de preparación de los mismos, se sometió tanto a las matrices poliméricas como a los MWCNTs a distintas condiciones de molido. El

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

proceso de molido a temperatura criogénica consistió en un preenfriamiento de 10 min de duración mediante la inmersión de los materiales en nitrógeno líquido, seguido de ciclos de molienda de 2 min de duración, todos ellos a una frecuencia de 10 Hz. Entre cada ciclo se introdujo un periodo de descanso, también de 2 min, durante el que no se sometió a los materiales a molido para asegurar que todo el proceso tuviera lugar a temperatura criogénica. Las distintas condiciones de molienda consistieron en la variación del número de ciclos, 3, 6, 12 y 24 ciclos, o, lo que es lo mismo, la variación del tiempo de molido.

El efecto que tuvieron las distintas condiciones de molido sobre las matrices poliméricas se evaluó mediante la medida de la viscosidad del polvo producido para determinar el peso molecular promedio viscoso, M_v , a través de las ecuaciones de Mark-Howink (Capítulo 2, Apartado 2.3).

Tabla 3.1 Viscosidades y pesos moleculares de iPP y PET sometidos a molido criogénico.

nº de ciclos de molido	iPP			PET		
	$[\eta]^a$	M_v^b	ΔM_v^c	$[\eta]$	M_v	ΔM_v
	dL·g ⁻¹	kg·mol ⁻¹	%	dL·g ⁻¹	kg·mol ⁻¹	%
0	1.75	179	-	0.70	57	-
3	1.58	157	12	0.68	55	4
6	1.52	150	16	0.65	52	9
12	1.46	142	21	0.61	47	18
24	1.35	130	27	0.56	42	26

a) Viscosidad; b) Peso molecular promedio viscoso; c) Variación del peso molecular respecto al material sin moler.

De los resultados obtenidos, que se recogen en la Tabla 3.1, se desprende que el molido provocó una disminución de la viscosidad en las dos matrices y que a mayor tiempo de molienda (mayor número de ciclos) mayor fue la disminución del peso molecular promedio viscoso, M_v . Sin embargo, el comportamiento observado no fue idéntico. El iPP sufrió un descenso más acusado del peso molecular al menor número de ciclos empleado, es decir, 3 ciclos, y al aumentar el número de ciclos, la tasa de pérdida de peso molecular con el tiempo de molienda se fue reduciendo (Figura 3.1). Por otro lado, la disminución en el peso molecular sufrida por el PET siguió un comportamiento monótono y prácticamente lineal hasta el mayor número de ciclos empleado, es decir, 24, para el que la reducción del peso molecular se desvió ligeramente de ese comportamiento.

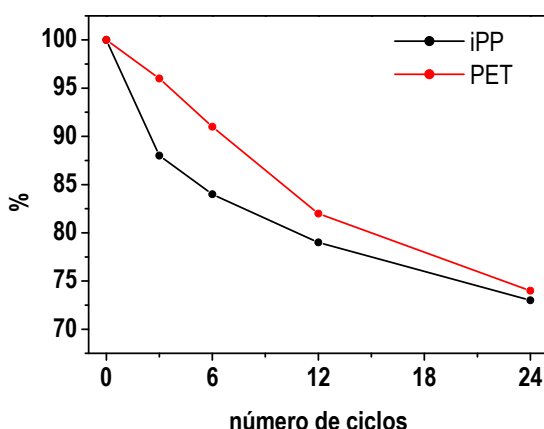


Figura 3.1 Porcentaje de peso molecular respecto al material sin moler frente al número de ciclos de molido criogénico empleados.

Para estudiar el efecto de las distintas condiciones de molido a temperatura criogénica sobre los MWCNTs se empleó la espectroscopia Raman puesto que es una de las técnicas más extendidas para la caracterización de CNTs [32, 33].

En el caso de nanotubos de carbono de pared múltiple se observan tres bandas principales, la denominada banda D (*disorder-induced*), entre 1150-1400 cm^{-1} , la banda G, correspondiente a modos de elongación tangencial de los enlaces C-C y que aparece alrededor de 1580 cm^{-1} , y la llamada banda G' o 2D, que se corresponde con el sobretono de la banda D, y se sitúa alrededor de los 2600 cm^{-1} [34]. Los espectros Raman obtenidos para los MWCNTs a las distintas condiciones de molido se presentan en la Figura 3.2.

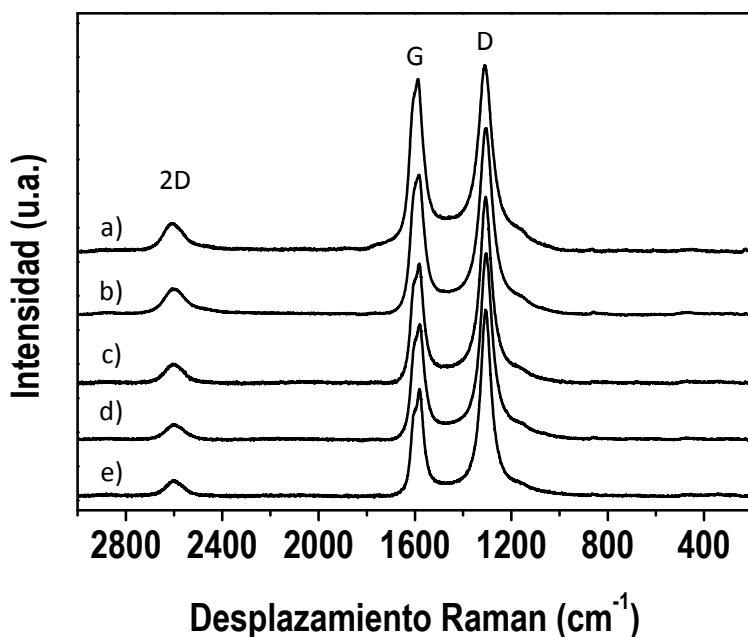


Figura 3.2 Espectros Raman de los MWCNTs sometidos a distintos ciclos de molido criogénico. a) 0 ciclos, b) 3 ciclos, c) 6 ciclos, d) 12 ciclos y e) 24 ciclos. Condiciones: $\lambda_{\text{LASER}}=785 \text{ nm}$; Objetivo 50X; Potencia: 1.6mW; Número de acumulaciones: 3.

Para evaluar el efecto que tuvo el proceso de molido sobre los nanotubos se utilizó la razón entre la intensidades de las bandas G y D, I_G/I_D , puesto que la

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

banda D es indicadora de los defectos presentes en los nanotubos y dicha razón puede emplearse como medida de la calidad estructural de los nanotubos. Además, la anchura a media altura (FWHM) de la banda D puede ser utilizada como medida cualitativa de la cantidad de carbono amorfo presente en una muestra de nanotubos [35, 36]. La Tabla 3.2 recoge los valores encontrados para estos dos parámetros a las distintas condiciones de molido.

Tabla 3.2 Razón I_G/I_D y anchura de la banda D de los MWCNTs sometidos a molido

nº de ciclos de molido	I_G/I_D ^{a)}	FWHM
		banda D ^{b)}
		—
		cm ⁻¹
0	0.94 ± 0.08	71 ± 3
3	0.74 ± 0.09	67 ± 3
6	0.61 ± 0.08	66 ± 3
12	0.59 ± 0.07	67 ± 3
24	0.54 ± 0.06	68 ± 3

a) Razón de intensidades entre la banda G y la banda D; b) Anchura a media altura de la banda D.

Se encontró que el proceso de molido a temperatura criogénica produjo una disminución de la razón I_G/I_D , que para el material sin moler fue de 0.94 ± 0.08 , lo que mostró que a los MWCNTs también les afectó el proceso de molido. Además, a medida que se incrementó el tiempo de molido, mayor fue la reducción de I_G/I_D , observándose que a tiempos largos dicho valor tendió a estabilizarse. Sin embargo, la banda D no sufrió un ensanchamiento al someter a los MWCNTs al proceso de molienda, que se mantuvo para las distintas

condiciones estudiadas en torno a un valor de $67 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Este hecho indicó que durante la molienda no se produjo un aumento de la cantidad de carbono amorfo presente en la muestra.

Por otro lado, se ha descrito que el molido de CNTs a temperatura ambiente produce fundamentalmente una reducción en la longitud así como la apertura de los extremos de los mismos [37-40]. Así, la disminución de la relación de intensidades I_G/I_D se atribuyó al acortamiento de los nanotubos y a la apertura de sus extremos manteniéndose la estructura global de los nanotubos al no observarse un aumento en la cantidad de carbono amorfo presente en las muestras.

A la vista de los resultados encontrados se eligieron para la preparación de los *masterbatches* las condiciones de molienda menos agresivas, esto es, 3 ciclos de molido ya que, por un lado, la disminución del peso molecular de los materiales poliméricos produce, en general, un empeoramiento de las propiedades mecánicas [41] y, por otro, el deterioro de los nanotubos disminuye sus propiedades como refuerzo. De ahora en adelante, al referirnos a material molido se sobreentenderá que se produjo a las condiciones seleccionadas, esto es, 3 ciclos.

3.2.2 Caracterización de la estabilidad térmica de los materiales

Para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales poliméricos en forma de grana y del polvo polimérico producido por molido, así como de los MWCNTs sin moler y molidos, se empleó el análisis termogravimétrico tanto en atmósfera inerte, nitrógeno, como en atmósfera parcialmente oxidativa, aire, a una velocidad de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figura 3.3 recopila las curvas integrales y diferenciales de pérdida de peso tanto del iPP en forma de grana como en forma de polvo en las dos atmósferas

empleadas y la Tabla 3.3 recoge los parámetros de estabilidad térmica extraídos de dichas curvas.

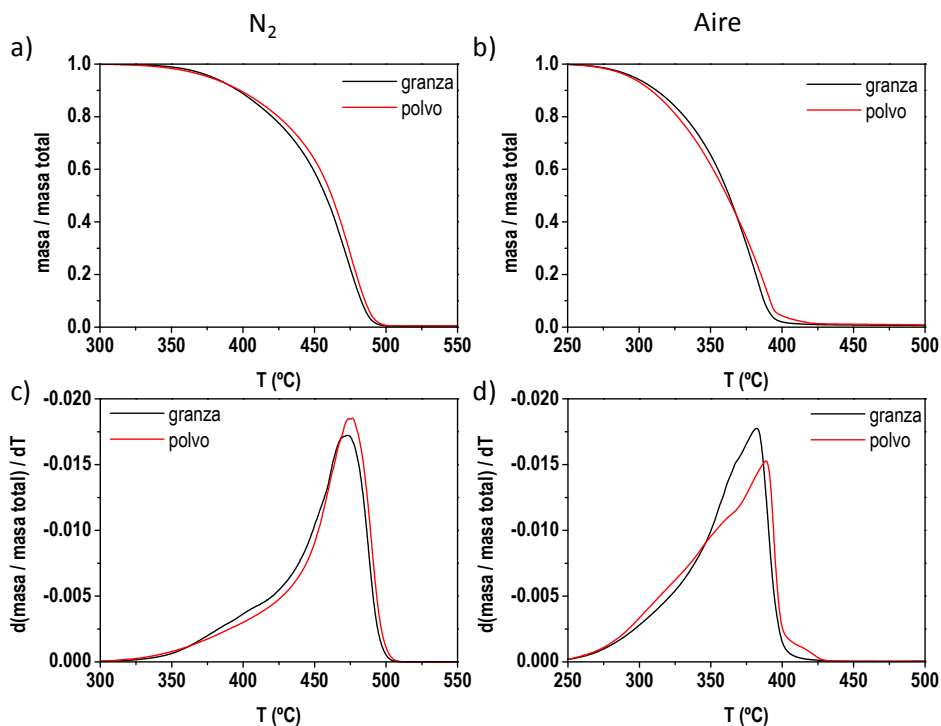


Figura 3.3 Curvas integrales (a y b) y diferenciales (c y d) de pérdida de peso correspondientes al iPP en forma de granza y en forma de polvo.

En el caso del iPP en atmósfera de nitrógeno, tanto el material en granza como el material pulverizado presentaron un único paso de degradación relacionado con la escisión térmica de las cadenas poliméricas [42]. Por otro lado, se observó un ligero incremento de la temperatura de inicio de la degradación, tomada como la temperatura a la que se produjo un 10% de pérdida de peso, T_{10} , así como en la temperatura al 50% de pérdida de peso, T_{50} , y en la temperatura del máximo de la velocidad de degradación, T_{mr} , del material pulverizado respecto al material en forma de granza (Fig. 3.3 a y c).

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

La degradación térmica del iPP en atmósfera parcialmente oxidativa tuvo lugar, para el material en granza y el material en polvo, a temperaturas menores que en atmósfera inerte debido a que a la escisión de cadenas por efecto puramente térmico se suma la degradación oxidativa propia de esta atmósfera [43]. En este caso (Fig. 3.3 b y d) la forma de la curva integral de pérdida de peso del material pulverizado cambió ligeramente con respecto a la granza y aunque tanto T_{10} como T_{50} fueron menores para el material en forma de polvo que para el iPP en forma de granza, T_{mr} aumentó.

Tabla 3.3 Parámetros de estabilidad térmica correspondientes al iPP en forma de granza y en forma de polvo.

iPP	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
	$T_{10}^{a)}$	$T_{50}^{b)}$	$T_{mr}^{c)}$	T_{10}	T_{50}	T_{mr}
	—	—	—	—	—	—
	°C	°C	°C	°C	°C	°C
granza	396	458	472	312	363	382
polvo	397	460	474	309	361	388

a) Temperatura al 10 % de pérdida de peso; b) Temperatura al 50 % de pérdida de peso; c) Temperatura en el máximo de la velocidad de degradación.

La ligera variación observada en la estabilidad térmica del iPP en forma de polvo con respecto a la granza podría deberse a la formación de especies químicas durante el molido que produjeran cierto entrecruzamiento químico entre las cadenas de iPP, ya que, en principio, cabría esperar que el comportamiento fuera el contrario debido al menor peso molecular que presenta el iPP en forma de polvo respecto al material en granza. La aparición de radicales en polímeros mediante el molido de los mismos simplemente por el

aporte de energía mecánica ha sido descrita para diversos materiales poliméricos así como la posibilidad de experimentar reacciones en estado sólido y entrecruzamiento químico [44-46].

En la Figura 3.4 se representan las curvas integrales y diferenciales de pérdida de peso tanto del PET en forma de granza como del polvo de PET producido por molido criogénico a las condiciones de molienda seleccionadas y en las dos atmósferas empleadas. Los parámetros de estabilidad térmica extraídos de dichas curvas se recogen en la Tabla 3.4.

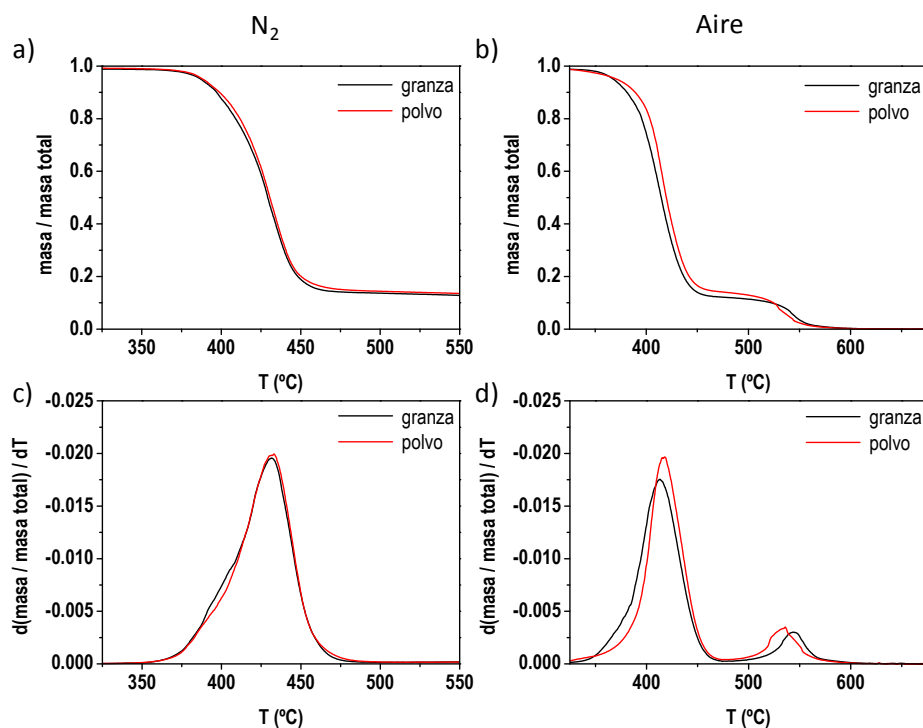


Figura 3.4 Curvas integrales (a y b) y diferenciales (c y d) de pérdida de peso correspondientes al PET en forma de granza y al PET en forma de polvo.

En atmósfera de nitrógeno (Fig. 3.4a y c) el proceso de degradación tanto del PET en granza como del PET en polvo tuvo lugar en un único paso. Además, la

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

pérdida de peso no fue total en el rango de temperaturas estudiado sino que se observó la presencia de una cantidad de material residual. La degradación térmica de PET en atmósfera inerte implica la escisión de las cadenas poliméricas y la formación de material carbonizado que impide la difusión de los volátiles generados [47], lo que explica el material residual observado. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas en la degradación térmica en atmósfera inerte entre el PET en forma de granza y el PET en polvo.

Tabla 3.4 Parámetros de estabilidad térmica correspondientes al PET en forma de granza y en forma de polvo.

PET	Atmósfera de N ₂				Atmósfera de aire			
	T ₁₀ ^{a)}	T ₅₀ ^{b)}	T _{mr} ^{c)}	w _R ^{d)}	T ₁₀	T ₅₀	T _{mr} ^{1 e)}	T _{mr} ^{2 f)}
	°C	°C	°C	%	°C	°C	°C	°C
granza	397	429	431	10.2	381	415	413	543
polvo	398	430	431	10.9	389	419	415	534

a) Temperatura al 10 % de pérdida de peso; b) Temperatura al 50 % de pérdida de peso; c) Temperatura en el máximo de la velocidad de degradación; d) Residuo a 700 °C; e) Temperatura en el máximo de la velocidad de degradación para el primer paso; f) Temperatura en el máximo de la velocidad de degradación para el segundo paso.

La degradación del PET en la otra atmósfera empleada, aire, (Fig. 3.4b y d) se produjo en dos pasos, tanto para el material en granza como para el material en polvo, observándose además que la pérdida de peso fue total en el rango de temperaturas estudiado. La degradación termooxidativa de PET supone la formación de material carbonizado seguido de la degradación oxidativa de dichos restos carbonizados [48]. En este caso se encontró que la temperatura de inicio de la degradación, T₁₀, así como la temperatura al 50% de pérdida de peso,

T_{50} , y la temperatura en el máximo de la velocidad de degradación para el primer paso de degradación, T_{mr}^1 , fueron mayores para el polvo de PET que para la granza, lo que podría estar relacionado, al igual que en el caso del iPP, con el hecho de que en el material pulverizado exista cierto grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas mediante la creación de especies químicas durante el proceso de molido, ralentizando la degradación. Por otro lado, la temperatura en el máximo de la velocidad de degradación para el segundo paso de degradación, T_{mr}^2 , disminuyó con respecto al material en granza, hecho que podría deberse a un menor tamaño de los fragmentos en el material carbonizado.

En la Figura 3.5 se representan las curvas de pérdida de peso correspondientes a la estabilidad térmica de los nanotubos sin moler y sometidos a molienda a las condiciones seleccionadas para la preparación de los *masterbatches*. La Tabla 3.5 recoge los parámetros de estabilidad térmica extraídos de dichas curvas.

En atmósfera inerte (Fig. 3.5a) los nanotubos sin moler presentaron una estabilidad térmica excepcional, en el rango de temperaturas estudiados. Aunque se observó el inicio del proceso de degradación, éste fue extremadamente lento, conservándose más del 96% del peso de la muestra a la mayor temperatura alcanzada, esto es, 950 °C. Por ello se tomó como temperatura de inicio del proceso de degradación la temperatura al 2% de pérdida de peso, T_2 , que fue de 799 °C, a diferencia del parámetro utilizado de forma general en este trabajo y que se corresponde con la temperatura al 10% de pérdida de peso, T_{10} . Por otro lado, aunque en el caso de los MWCNTs sometidos a molienda tampoco se observó el proceso de degradación completo en el rango de temperaturas estudiado, la estabilidad térmica de dicha muestra disminuyó con respecto a la del material sin moler, presentando una T_2 de 756 °C. Este hecho puso de

manifiesto, al igual que la espectroscopia Raman (Apartado 3.2.1), que el molido de los MWCNTs provocó cierto deterioro de los mismos acelerando su degradación térmica. Además, la velocidad a que se produjo la degradación fue mayor observándose una pendiente más acusada en la curva de pérdida de peso.

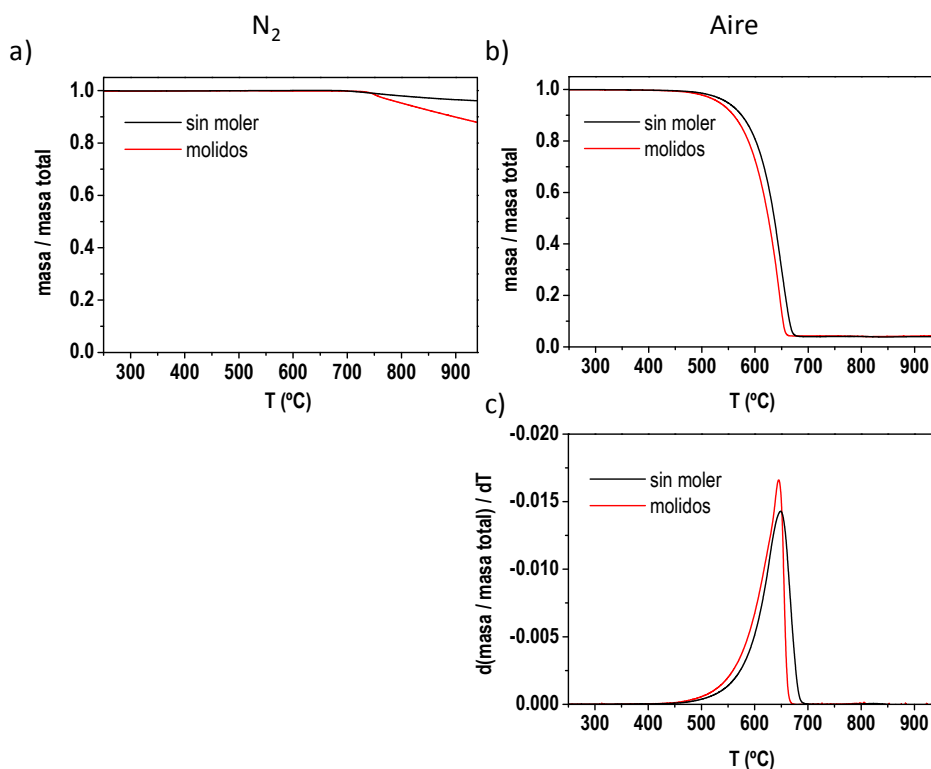


Figura 3.5 Curvas integrales (a y b) y diferenciales (c) de pérdida de peso correspondientes a la degradación térmica de los MWCNTs en las dos atmósferas utilizadas.

Cuando se utilizó una atmósfera parcialmente oxidativa (Fig. 3.5b y c) se observó el proceso de degradación completo obteniéndose un valor de 575 °C para la temperatura al 10% de pérdida de peso, T_{10} , y un valor de 649 °C para la temperatura del máximo de la velocidad del proceso de degradación, T_{mr} . Además, se observó un residuo del 4.0 % a 800 °C, dato en concordancia con la pureza nominal del material, que según la casa comercial a la que se adquirieron

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

los nanotubos fue del 95%. El residuo a 800°C en atmósfera oxidativa ha sido propuesto por la NASA como unos de los protocolos a seguir para la medida cuantitativa de la pureza de las muestras de nanotubos y este residuo estaría relacionado con la presencia de los catalizadores metálicos utilizados para el crecimiento de los nanotubos [36]. Al igual que en atmósfera inerte, la estabilidad térmica de los MWCNTs molidos empeoró con respecto al material sin moler, encontrándose una disminución de 15 °C en la T_{10} , reflejando de nuevo que el proceso de molido produjo cierto deterioro de los MWCNTs que aceleró la degradación termooxidativa de los mismos. Sin embargo, la temperatura de inicio de la degradación térmica se encuentra muy alejada de las temperaturas de procesamiento y utilización de los nanocompuestos.

Tabla 3.5 Parámetros de estabilidad térmica correspondientes a los MWCNTs.

MWCNTs	Atmósfera de N ₂	Atmósfera de aire			
	T ₂ ^{a)}	T ₁₀ ^{b)}	T ₅₀ ^{c)}	T _{mr} ^{d)}	w _R ^{e)}
	°C	°C	°C	°C	%
sin moler	799	575	636	649	4.0
molidos	756	560	625	645	4.1

a) Temperatura al 2 % del proceso de degradación; b) Temperatura al 10 % del proceso de degradación; c) Temperatura al 50 % del proceso de degradación; d) Temperatura del máximo de la velocidad de degradación; e) Residuo a 800 °C.

3.2.3 Caracterización de las propiedades térmicas de los materiales

Las propiedades térmicas tanto de los polímeros en forma de granza como del polvo polimérico producido por molido se estudiaron por DSC.

En la Figura 3.6 se representan los termogramas correspondientes al iPP en forma de granza y al iPP en forma de polvo y la Tabla 3.6 recopila los parámetros asociados a dichos termogramas.

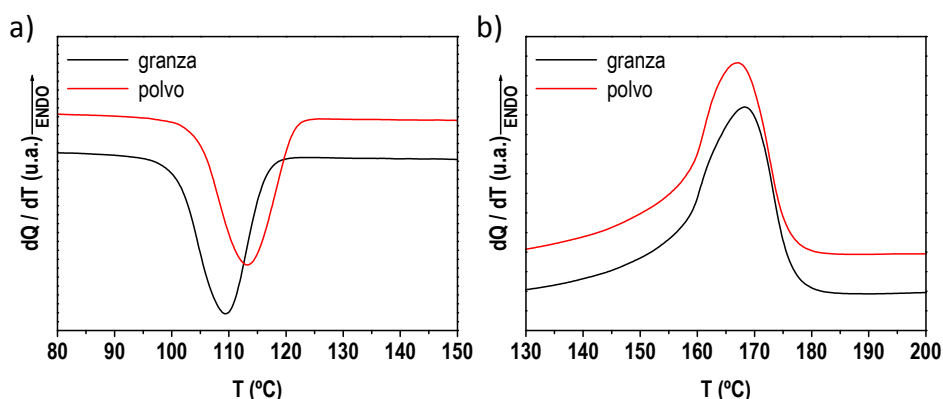


Figura 3.6 Termogramas para el iPP en forma de granza y en forma de polvo. a) Cristalización desde el fundido; b) Fusión.

Tras mantener a las muestras a una temperatura de 210 °C durante 10 min para borrar la historia térmica, se procedió a su enfriamiento a 10°C/min observando durante este ciclo de enfriamiento el proceso de cristalización desde el fundido (Figura 3.6a). Se observó que la temperatura de cristalización, T_c , del material en polvo fue superior a la del material en forma de granza. Asimismo, el grado de cristalinidad alcanzado, X_c , fue ligeramente superior. Este hecho fue atribuido a la reducción en el peso molecular que sufrió el material durante el

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

molido, de forma que un acortamiento de las cadenas poliméricas facilita el plegamiento de las mismas para la formación de cristales [49].

Tras la cristalización completa de los materiales, se procedió al calentamiento de las muestras desde 30°C hasta 210°C a una velocidad de 10°C/min, obteniendo de este modo las endotermas de fusión de los materiales (Figura3.6b). Se observó que la temperatura de fusión, T_m , no se vio afectada por el proceso de molido, aunque la cristalinidad asociada a esta transición, X_m , fue mayor en el caso del material en polvo.

Tabla 3.6 Resultados DSC correspondientes al iPP en forma de granza y al iPP molido

iPP	Enfriamiento a			Calentamiento a		
	10 °C/min			10 °C/min		
	$T_c^{a)}$	$\Delta H_c^{b)}$	$X_c^{c)}$	$T_m^{d)}$	$\Delta H_m^{e)}$	$X_m^{f)}$
	°C	J·g ⁻¹	%	°C	J·g ⁻¹	%
granza	109	105.9	59.8	168	83.3	47.1
polvo	113	108.4	61.2	167	89.4	50.5

a) Temperatura de cristalización; b) Entalpía de cristalización; c) Cristalinidad asociada a la cristalización; d) Temperatura de fusión; e) Entalpía de fusión; f) Cristalinidad asociada a la fusión.

Para el estudio por DSC del PET en forma de granza y pulverizado se sometió a los materiales a un calentamiento hasta 300 °C, manteniéndolos durante 10 min a esa temperatura con la intención de borrar su historia térmica, y posteriormente se enfriaron rápidamente mediante su inmersión en nitrógeno líquido con objeto de inhibir su cristalización y poder observar así la cristalización fría, esto es, la cristalización de los materiales mientras se calientan.

Así, tras este proceso, se sometieron a un ciclo de calentamiento desde 30°C hasta 300 °C a 10 °C/min, se mantuvieron durante 10 min a esa temperatura y se procedió a su enfriamiento hasta 30 °C a 10°C/min. En la Figura 3.7 se recogen los termogramas correspondientes al PET en forma de granza y al PET en forma de polvo para los ciclos de calentamiento y enfriamiento tras la inmersión de las muestras en nitrógeno líquido y las Tablas 3.7 y 3.8 recopilan los parámetros asociados a dichos termogramas.

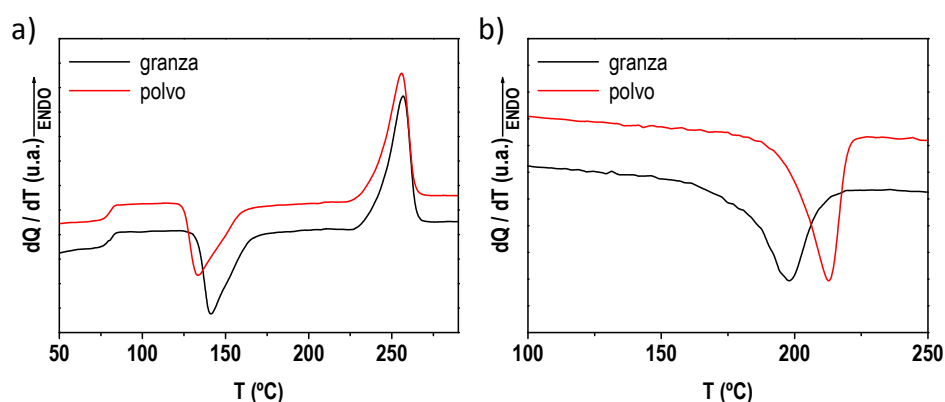


Figura 3.7 Termogramas para el PET en forma de granza y en forma de polvo. a) Ciclo de calentamiento tras el enfriamiento rápido desde el fundido; b) Cristalización desde el fundido.

Ni la temperatura de transición vítrea ni el proceso de fusión variaron como consecuencia del molido a temperatura criogénica. Sin embargo, se observó una disminución de la temperatura de cristalización fría, T_{cc} , y un aumento de la temperatura de cristalización desde el fundido, T_c , indicando la aceleración de dichos procesos y reflejando la disminución de peso molecular sufrida por el material durante el proceso de molido lo que facilitó el plegamiento de las cadenas poliméricas y su incorporación a los cristales [50]. Además, la anchura

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

de la exoterma de cristalización desde el fundido disminuyó, lo que indica que la distribución de tamaños de los cristales fue menor.

Tabla 3.7 Resultados DSC correspondientes al PET en forma de granza y al PET molido: Ciclo de calentamiento

Calentamiento a 10 °C/min tras enfriamiento en nitrógeno líquido								
PET	T _g ^{a)}	T _{cc} ^{b)}	ΔH _{cc} ^{c)}	X _{cc} ^{d)}	T _m ^{e)}	ΔH _m ^{f)}	X _m ^{g)}	X _{aq} ^{h)}
	°C	°C	J·g ⁻¹	%	°C	J·g ⁻¹	%	%
granza	80	141	38.3	27.4	257	48.9	34.9	7.5
polvo	80	133	36.4	26.0	256	47.9	34.2	8.2

a) Temperatura de transición vítrea; b) Temperatura de cristalización fría; c) Entalpía asociada a la exoterma de cristalización fría; d) Cristalinidad asociada a la cristalización fría; e) Temperatura de fusión; f) Entalpía asociada a la endoterma de fusión; g) Cristalinidad asociada a la fusión; h) Cristalinidad tras el enfriamiento rápido: X_{aq}=X_m-X_{cc}.

Tabla 3.8 Resultados DSC correspondientes al PET en forma de granza y al PET molido: Ciclo de enfriamiento

Enfriamiento a 10 °C/min			
PET	T _c ^{a)}	ΔH _c ^{b)}	X _c ^{c)}
	°C	J·g ⁻¹	%
granza	198	48.1	34.4
polvo	212	49.9	35.6

a) Temperatura de cristalización; b) Entalpía asociada a la exoterma de cristalización; c) Cristalinidad asociada a la cristalización.

3.2.4 Morfología de los MWCNTs, del polvo polimérico y de los *masterbatches*

La morfología de los NTs empleados para la preparación de los materiales nanocompuestos fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido, así como la de los MWCNTs sometidos al proceso de molienda. La morfología del polvo polimérico y de los *masterbatches* también fue inspeccionada mediante SEM.

Se observó que los MWCNTs son un material denso formado por el enmarañamiento de los manojos – *bundles* – de nanotubos que componen el material (Figura 3.8). A partir de 30 medidas en varias microfotografías se determinó que el diámetro de los *bundles* de MWCNTs fue de 66 ± 2 nm.

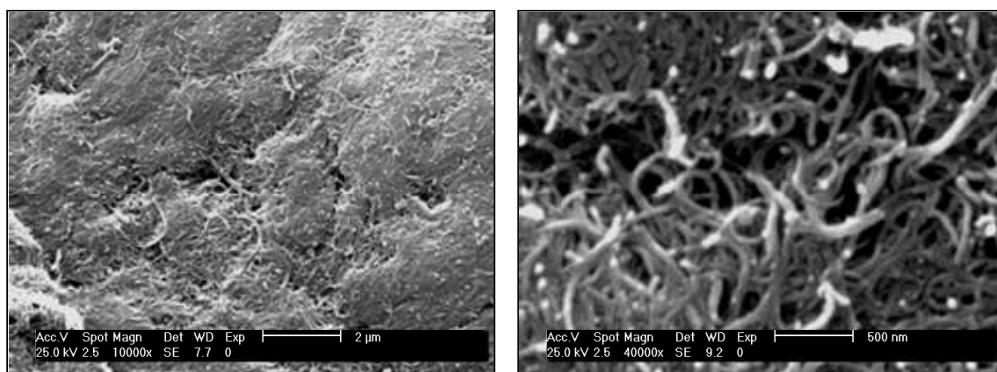


Figura 3.8 Microfotografías SEM representativas de los MWCNTs empleados para la preparación de los nanocompuestos

No se observaron cambios significativos en la morfología de los NTs molidos con respecto al material de partida (Figura 3.9), encontrándose de nuevo un material denso formado por el enmarañamiento de los NTs. El diámetro que se encontró para los *bundles* de nanotubos fue de 65 ± 2 nm, lo que indicó que el molido no produjo ninguna variación en el valor promedio del diámetro de los *bundles* de MWCNTs y que tras el proceso de molido criogénico

los nanotubos conservaron su estructura global, en concordancia con los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman (Apartado 3.1.2).

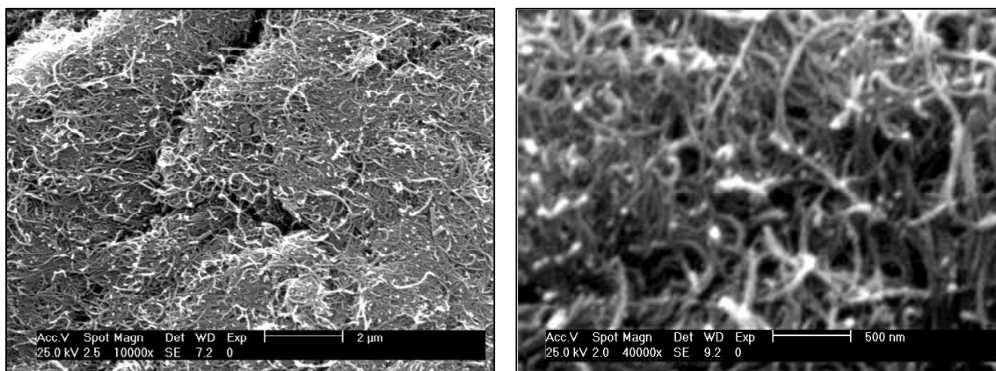


Figura 3.9 Microfotografías SEM representativas de los MWCNTs sometidos al proceso de molido criogénico elegido para la preparación de los *masterbatches*.

Por otro lado, el material polimérico producido por molido consistió, para los dos polímeros empleados, en un material pulverulento y granulado con una distribución de tamaño de grano extensa y del orden de decenas-centenas de micra (Figura 3.10 a y b). En ambos casos la forma de dichos granos fue irregular. Cabe destacar que en el caso de iPP los tamaños de partícula encontrados fueron mayores que en el caso de PET. Las diferencias encontradas en tamaño de grano entre iPP y PET fueron atribuidas a la menor temperatura de transición vítrea que posee el iPP lo que implica que el iPP posee una menor fragilidad que el PET a la misma temperatura.

Al examinar los granos que componen el polvo de polímero se observó que éstos están formados por superficies lisas producidas por la fractura frágil del material (Figura 3.10 c y d), poniendo de manifiesto que durante el proceso de molienda el material permaneció a temperatura criogénica.

Por último, se estudió la morfología de los *masterbatches* una vez preparados (Figura 3.11). Las microfotografías mostraron que éstos consisten, al igual que

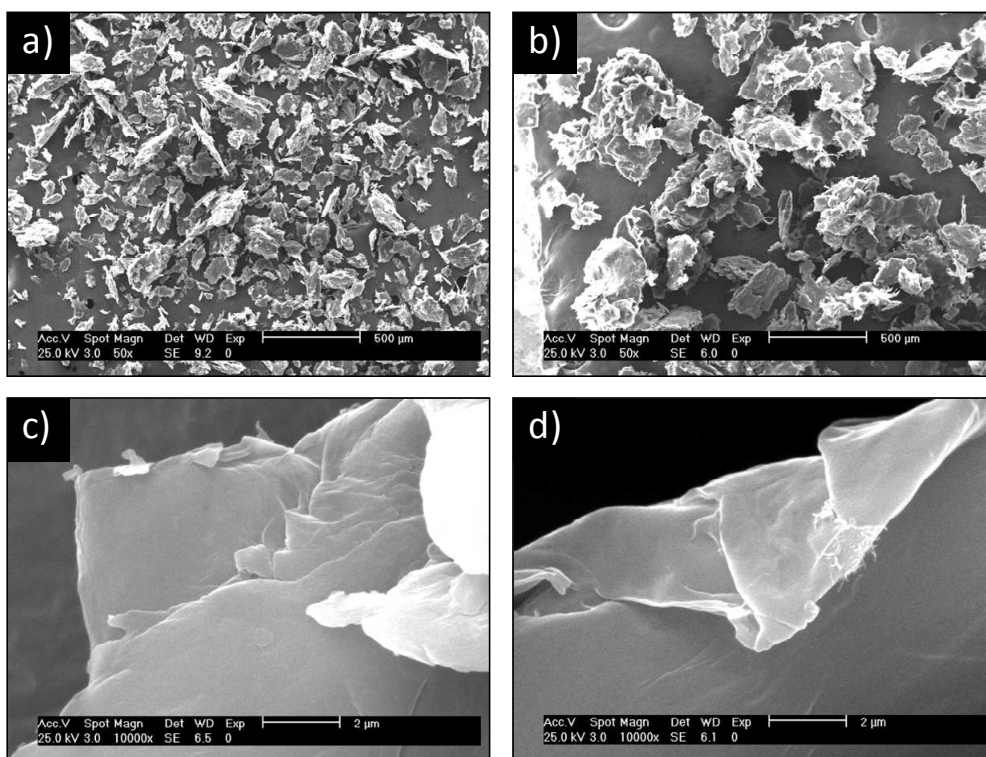


Figura 3.10 Microfotografías SEM del polvo producido por el molido criogénico de los materiales poliméricos en forma de granza. a) y c) PET; b) y d) iPP.

en el caso de la granza molida, en un material pulverulento y granulado con una distribución ancha de tamaño de partícula. La inspección de los granos que componen los *masterbatches* reveló un alto grado de desenmarañamiento de los nanotubos que, además, recubrieron las partículas de polvo polimérico. Cabe destacar que el contacto íntimo observado entre polímero y nanotubo fue superior para iPP que para PET. Durante el proceso de molido criogénico, debido a la alta energía mecánica que se genera durante los choques, es posible la aparición de puntos calientes en los que el material polimérico funde [51]. Así, el mayor contacto entre nanotubo y polímero que se observó para el iPP fue atribuido a la menor temperatura de fusión que posee.

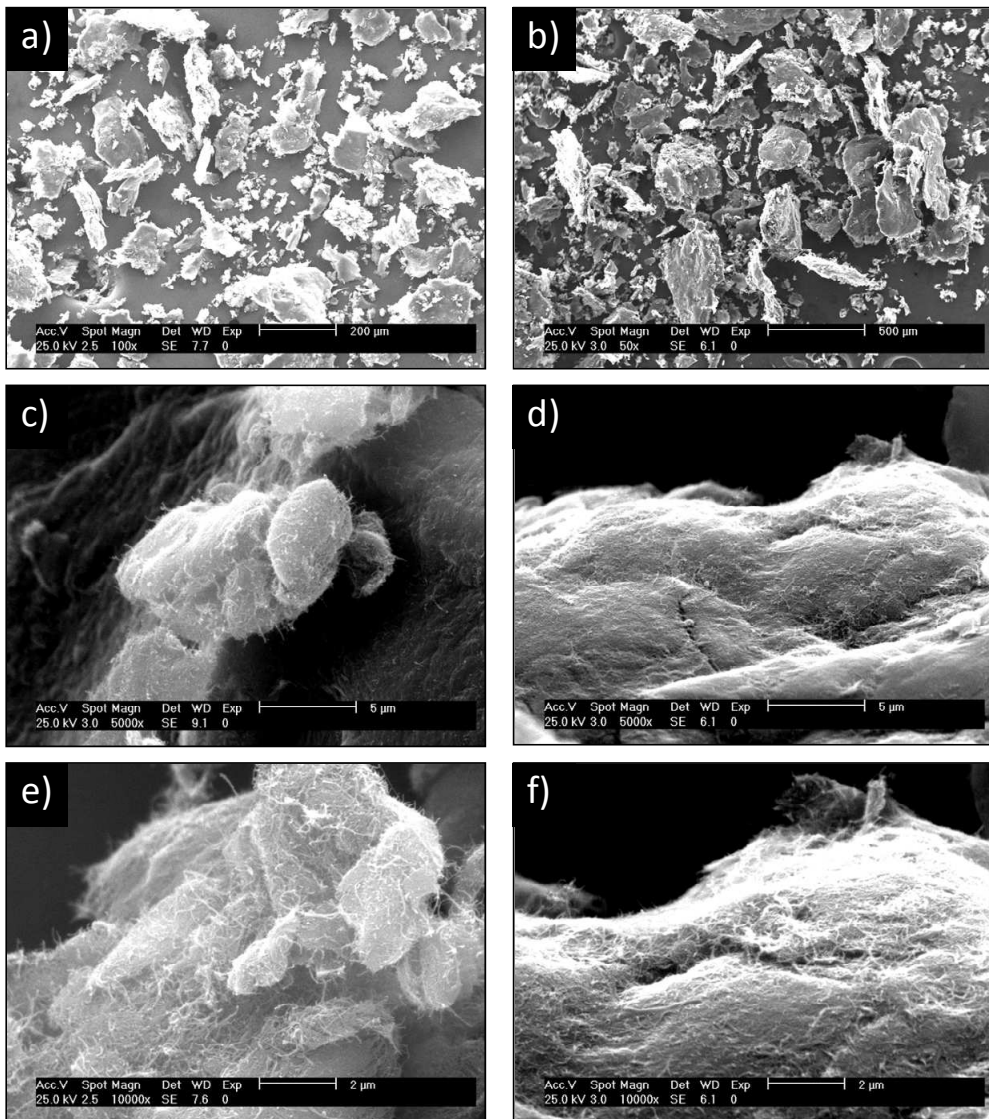


Figura 3.11 Microfotografías SEM representativas de los *masterbatches* producidos por el molido conjunto de los materiales poliméricos en forma de granza y los MWCNTs. a), c) y e) PET; b), d) y f) iPP.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE iPP

3.3.1 Estabilidad térmica

Para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales compuestos con matriz de iPP se usó el análisis termogravimétrico a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y se usaron dos atmósferas distintas, nitrógeno y aire. En la Figura 3.12 se representan tanto las curvas de pérdida de peso como las curvas integrales de pérdida de peso obtenidas para estos materiales y los parámetros de estabilidad térmica calculados a partir de dichas curvas se recogen en la Tabla 3.9.

En atmósfera inerte (Fig. 3.12 a y c) se observó que la incorporación de MWCNTs no provocó ninguna variación en el mecanismo de degradación de la matriz, que para todas las muestras se produjo en un único paso, y se observó un aumento de la estabilidad térmica de los materiales nanocompuestos con respecto al material de referencia, que se vio reflejado en un aumento de la temperatura de inicio de la degradación, tomada como la temperatura al 10% de pérdida de peso, T_{10} . La mejora de la estabilidad térmica empezó a tener un efecto notable cuando la concentración de MWCNTs empleada fue de 0.25% en peso y siguió mejorando con el incremento de la concentración de NTs hasta alcanzarse un aumento de 14°C cuando la proporción en peso de nanotubos fue del 1%. Los otros parámetros utilizados para caracterizar la estabilidad térmica de los materiales nanocompuestos, esto es, la temperatura al 50% de pérdida de peso, T_{50} , y la temperatura del máximo de la velocidad de degradación, T_{mr} , siguieron un comportamiento similar a T_{10} aunque el efecto observado sobre estos parámetros fue menor, obteniéndose aumentos de 7°C y 6°C para T_{50} y T_{mr} , respectivamente, a la mayor concentración de nanotubos utilizada.

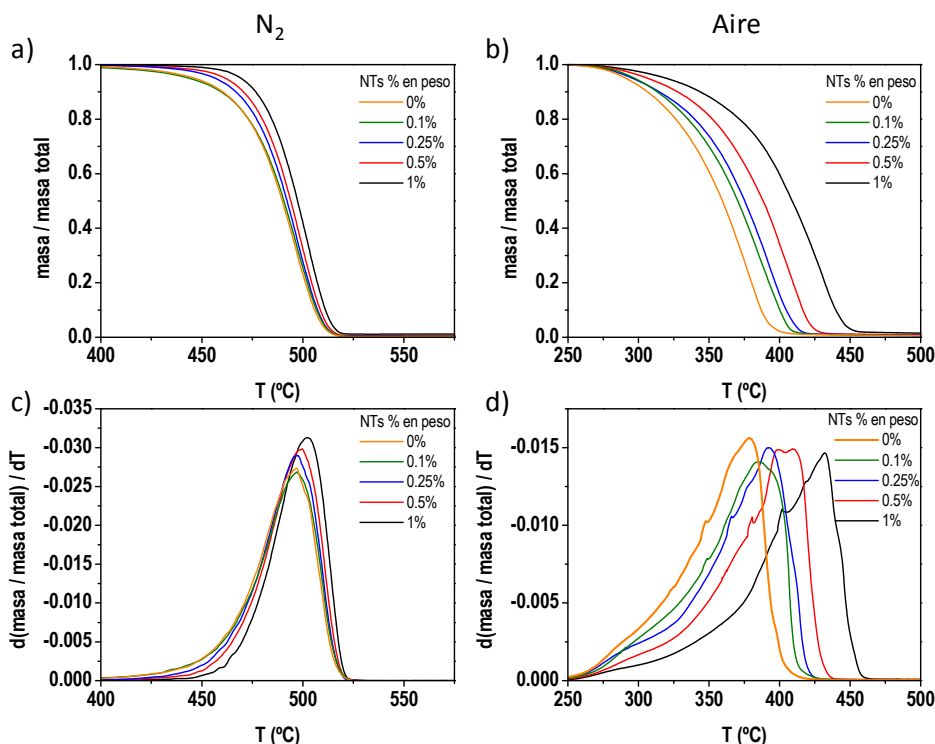


Figura 3.12 Curvas integrales (a y b) y diferenciales (c y d) de pérdida de peso de los materiales nanocompuestos con matriz de iPP.

Cuando se empleó una atmósfera parcialmente oxidativa, aire, la presencia de nanotubos tampoco afectó al mecanismo de degradación de la matriz y se encontró de nuevo un aumento de la estabilidad térmica de los materiales compuestos (Fig. 3.12 b y d) que fue, además, muy superior que en la otra atmósfera empleada. En este caso la T_{10} se vio ya incrementada con la incorporación de un 0.1% de MWCNTs y continuó aumentando hasta alcanzarse una mejora de 38°C a la mayor concentración de CNTs utilizada. De igual forma, tanto T_{50} como T_{mr} reflejaron la mejora de la estabilidad térmica observándose aumentos de 49°C y 54°C, respectivamente, con la incorporación de un 1% en peso de nanotubos.

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

Tabla 3.9 Parámetros de estabilidad térmica para los compuestos con matriz de iPP

% en peso de MWCNTs	Atmósfera de N ₂			Atmósfera de aire		
	T ₁₀ ^{a)}	T ₅₀ ^{b)}	T _{mr} ^{c)}	T ₁₀	T ₅₀	T _{mr}
	—	—	—	—	—	—
	°C	°C	°C	°C	°C	°C
0	460	490	497	306	360	378
0.1	459	490	497	313	370	385
0.25	466	492	497	315	375	392
0.5	471	494	500	328	388	404
1	476	497	503	344	409	432

a) Temperatura al 10% de pérdida de peso; b) Temperatura al 50% de pérdida de peso; c) Temperatura del máximo de la velocidad de degradación.

La mejora en la estabilidad térmica se atribuyó a que la presencia de MWCNTs ejerció sobre la matriz un efecto laberinto, esto es, a que la formación de una red entrelazada de nanotubos dificultó de manera notable la difusión de los volátiles generados durante el proceso de degradación y mejoró de este modo la estabilidad térmica de los nanocompuestos [52-54]. Así, a mayor contenido de nanotubos mayor fue el efecto observado sobre la estabilidad térmica puesto que el impedimento en la difusión de los volátiles creció. Para el método empleado en este trabajo para la preparación de los nanocompuestos con matriz de iPP, el umbral para la mejora de la estabilidad térmica se encuentra entre el 0.1% y el 0.25% en peso de nanotubos en atmósfera inerte y por debajo del 0.1% en aire.

Los resultados expuestos en este trabajo respecto a la mejora de la estabilidad térmica mejoran de forma significativa los existentes en la literatura para MWCNTs sin funcionalizar. Mina *et al.* [55] no observaron ninguna mejora de la estabilidad térmica en atmósfera inerte al incorporar MWCNTs a iPP mediante extrusión en el fundido. Kotsilova *et al.* [56] describen un aumento de 16°C en la temperatura del máximo de la velocidad de degradación en atmósfera de aire con la adición de un 1% de MWCNTs mediante la mezcla en el fundido con iPP y la incorporación de agentes compatibilizantes, menos de la mitad del incremento expuesto en este trabajo. Por otro lado, únicamente cuando se emplean nanotubos tratados químicamente, existen algunos antecedentes donde el efecto sobre la estabilidad es mayor. En nanocompuestos preparados mediante polimerización *in-situ* con 0.1% en peso de MWCNTs funcionalizados químicamente Koval'chuk *et al.* [57] encontraron un aumento en T_{mr} de 30°C para la degradación en atmósfera inerte. De la misma forma, Ko *et al.* [58] describen el incremento de T_{mr} en 40°C en atmósfera inerte para nanocompuestos preparados en disolución y MWCNTs funcionalizados químicamente.

3.3.2 Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas de los nanocompuestos con matriz de iPP se estudiaron por DSC en atmósfera de nitrógeno. Los nanocompuestos se sometieron a un primer ciclo de calentamiento desde 30°C hasta 210°C y se mantuvieron durante 10 min a esta temperatura para borrar su historia térmica. Posteriormente los nanocompuestos se sometieron a un ciclo de enfriamiento desde 210°C hasta 30°C seguido de un segundo ciclo de calentamiento desde 30°C hasta 210°C, ambos a una velocidad de 10°C/min. El ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento, que se representan en la Figura 3.13, fueron

los que se utilizaron para el análisis de las propiedades térmicas de los materiales. Los parámetros calculados a partir de esos termogramas se recopilan en la Tabla 3.10.

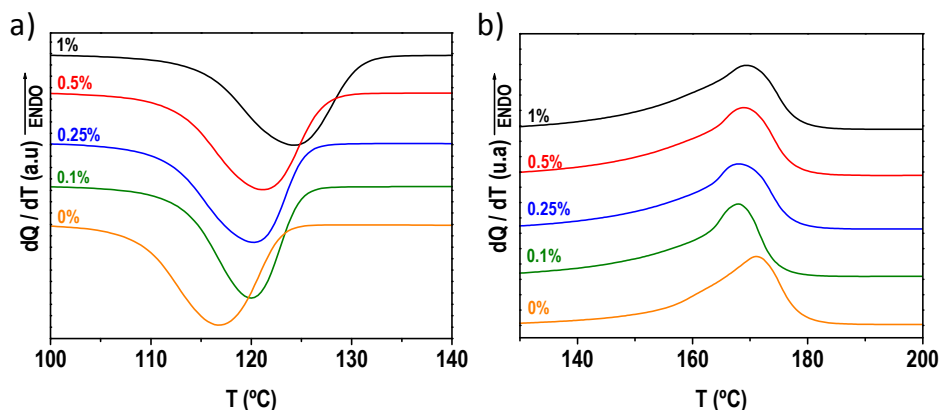


Figura 3.13 Termogramas correspondientes a los procesos de a) Cristalización desde el fundido y b) Fusión de los nanocompuestos con matriz de iPP. El porcentaje de MWCNTs se indica sobre cada curva.

La incorporación de MWCNTs a la matriz produjo un incremento en la temperatura de cristalización desde el fundido, T_c , (Fig. 3.13a) para todas las concentraciones de nanotubos utilizadas, encontrándose el mayor aumento en la muestra con mayor contenido de nanotubos, esto es, el 1%, para la que el incremento observado respecto al material de referencia, 0%, fue de 7 °C. Por otro lado, no se encontró una variación significativa del grado de cristalinidad, X_c , asociado a esta transición, que permaneció en torno a un valor del 56%.

Del análisis del segundo ciclo de calentamiento (Fig. 3.13b) se observó que la temperatura de fusión, T_m , de los materiales nanocompuestos se produjo a temperaturas ligeramente inferiores a la de la muestra sin nanotubos y se encontró un incremento significativo del grado de cristalinidad, X_m , alcanzado que siguió un orden composicional. El mayor incremento se obtuvo para la

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

muestra con un mayor porcentaje de nanotubos, 1%, que desarrolló un grado de cristalinidad calculado del 56% frente al 48% que presentó la muestra sin MWCNTs.

Tabla 3.10 Resultados DSC de los materiales compuestos con matriz de iPP

% en peso de MWCNTs	Enfriamiento a			Calentamiento a		
	10 °C/min			10 °C/min		
	T _c ^{a)}	ΔH _c ^{b)}	X _c ^{c)}	T _m ^{d)}	ΔH _m ^{e)}	X _m ^{f)}
	°C	J·g ⁻¹	%	°C	J·g ⁻¹	%
0	117	97.4	55.0	171	85.0	48.0
0.1	120	97.6	55.2	168	88.5	50.0
0.25	120	98.6	55.7	168	93.8	53.0
0.5	121	101.5	57.3	169	98.9	55.9
1	124	100.1	56.6	170	99.1	56.0

a) Temperatura de cristalización; b) Entalpía asociada a la exoterma cristalización; c) Cristalinidad asociada a la cristalización; d) Temperatura de fusión; e) Entalpía asociada a la endoterma fusión; f) Cristalinidad asociada a la fusión.

El aumento de la temperatura de cristalización con la incorporación de MWCNTs puso de manifiesto la aceleración del proceso de cristalización del iPP por la presencia de MWCNTs y la actividad nucleante de los nanotubos mediante un proceso de nucleación heterogénea [59, 60]. Este hecho se vio también reflejado en el aumento del grado de cristalinidad, X_m, asociado a la

fusión de los cristales generados durante la cristalización desde el fundido ya que la dispersión de los nanotubos en la matriz, junto con la mayor superficie de nucleación debido a la elevada relación de aspecto que poseen, ofrece un mayor número de centros de nucleación. Además, la ligera disminución de las temperaturas de fusión que tuvo lugar con la incorporación de MWCNTs está relacionada con la formación de cristales de menor tamaño, posiblemente como resultado del aumento de centros de nucleación, ya que al iniciarse el crecimiento cristalino en un mayor número de puntos, los frentes cristalinos de los diversos cristales colapsan antes impidiendo así la formación de estructuras cristalinas de mayor tamaño.

Los resultados encontrados en este trabajo respecto a las propiedades térmicas de los materiales compuestos con matriz de iPP son comparables con los descritos en la literatura. Bao *et al.* [61] observaron un aumento de la temperatura de cristalización desde el fundido de 11 °C al incorporar una concentración del 1% en peso de MWCNTs a iPP mediante mezcla en el fundido. Por otro lado, Koval'chuk *et al.* [57] describen el incremento de T_c en 7 °C en materiales nanocompuestos con MWCNTs funcionalizados químicamente y matriz de iPP preparados mediante polimerización *in situ*. Dubnikova *et al.* [62] encontraron un incremento de 10 °C para una concentración en peso del 1% de MWCNTs modificados químicamente en compuestos con matriz de iPP preparados por mezcla en el fundido. Zhou *et al.* [63] observaron que la T_c del iPP aumentó 8 °C con la adición de un 1% en peso de MWCNTs para nanocompuestos preparados mediante mezcla en el fundido. Asimismo Manchado *et al.* [64] prepararon nanocompuestos con matriz de iPP y SWCNTs mediante mezcla directa en el fundido y describen el aumento de 5 °C en T_c a una concentración de nanotubos del 1%.

3.3.3 Morfología

La morfología de los nanocompuestos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido inspeccionando las superficies que se produjeron

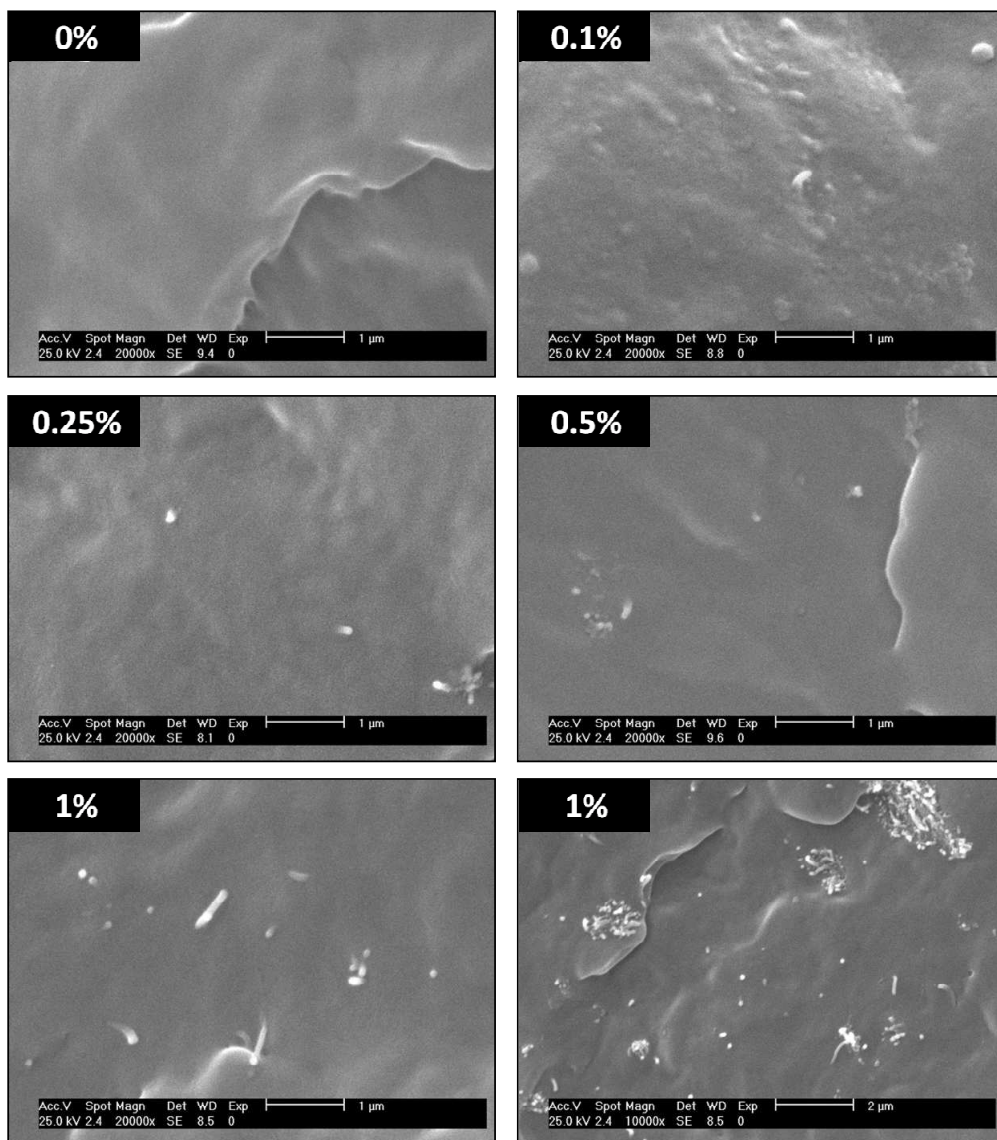


Figura 3.14 Microfotografías SEM de los nanocompuestos con matriz de iPP. La concentración de nanotubos se indica en cada imagen.

mediante la fractura de los materiales compuestos a temperatura criogénica. En la Figura 3.14 se presentan varias microfotografías representativas de la morfología encontrada. El estudio de la morfología de los nanocompuestos puso de manifiesto que se alcanzó una buena dispersión de los MWCNTs en la matriz encontrándose en su mayoría *bundles* de nanotubos aislados, que aparecen como puntos brillantes en las imágenes debido a la mayor conductividad eléctrica que poseen respecto a la matriz polimérica, a todas las concentraciones de nanotubos empleadas. Además, mediante la medida de los diámetros de los *bundles* en diversas fotografías (30 medidas para cada nanocompuesto) se observó que la matriz polimérica envolvió los *bundles* de nanotubos encontrando a todas las concentraciones diámetros de alrededor de 100 nm, valor superior al encontrado para el diámetro de los *bundles* de los MWCNTs (Apartado 3.2.4).

Por otro lado, a medida que la concentración de nanotubos presente en las muestras fue mayor (0.5% y 1%) se observaron zonas donde se produjo la aglomeración de NTs, lo que puso de manifiesto que a estas concentraciones no se alcanzó el desenmarañamiento completo de los nanotubos. El tamaño de estos aglomerados fue del orden de pocas micras. La imagen inferior derecha de la Figura 3.14 muestra este tipo de aglomeraciones encontradas en la muestra con un 1% en peso de MWCNTs.

3.3.4 Efecto de la matriz sobre los nanotubos de carbono

El efecto que tuvo la matriz sobre los MWCNTs se investigó mediante espectroscopia Raman. En la Figura 3.15 se representan los espectros Raman de los nanocompuestos con matriz de iPP así como una ampliación de la región correspondiente a la banda G' o 2D ($\approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) de los MWCNTs. La banda 2D se corresponde con el sobretono de la denominada banda D (*disorder induced*), que es indicadora de los defectos presentes en los nanotubos [34].

Lo primero que cabe destacar es que el carácter resonante de la dispersión Raman por parte de los MWCNTs provoca que la intensidad de las bandas asociadas a los modos de vibración de los nanotubos sea considerablemente

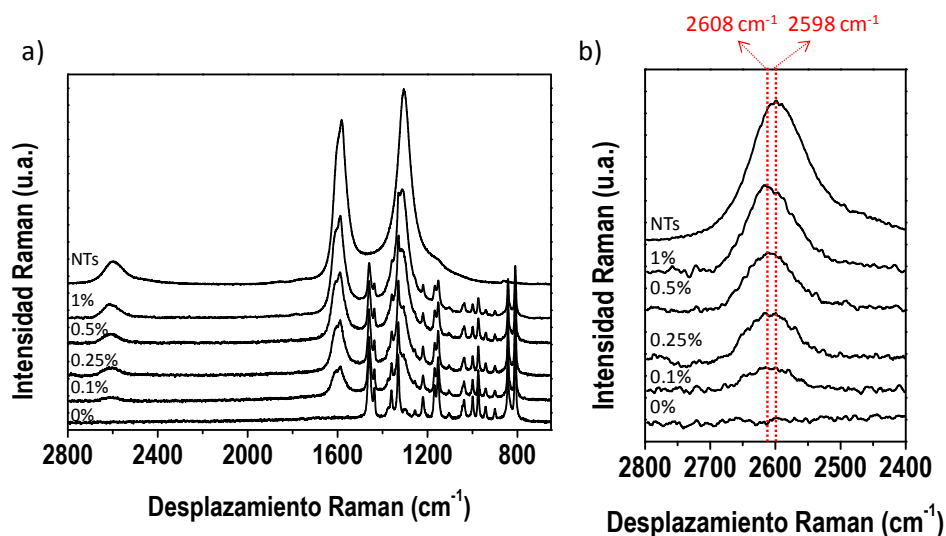


Figura 3.15 a) Espectros Raman de los nanocompuestos con matriz de iPP. b) Región correspondiente a la banda 2D (≈ 2600 cm⁻¹) de los MWCNTs. La concentración de nanotubos se indica sobre cada espectro. Condiciones: $\lambda_{\text{LÁSER}}=785$ nm; Objetivo 50x; Potencia: 0.8 mW; Número de acumulaciones: 10.

superior a la de las bandas correspondientes al polímero cuando la concentración de nanotubos fue del 1 % y que, de la misma forma, con una concentración de tan sólo el 0.1 % las bandas de los MWCNTs sean claramente visibles (Fig. 3.15a).

Para todas las concentraciones de MWCNTs empleadas en la preparación de los nanocompuestos, se observó un aumento de 10 cm⁻¹ en la posición de la banda 2D con respecto a los MWCNTs (Fig. 3.15b). La posición de la banda 2D está relacionada con la presión a que estén sometidos los nanotubos, habiéndose descrito el aumento en la posición de ambas bandas al someter a los nanotubos

tanto a compresión mediante el empleo de una celda de diamante como a presión mediante la inmersión de los nanotubos en diferentes medios [65]. Asimismo, se ha descrito un aumento en la posición de esta banda al someter a nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono a compresión [66]. De este modo, los resultados obtenidos indicaron que en el seno de la matriz de iPP los MWCNTs se encuentran confinados y sometidos a presión, poniendo de manifiesto la existencia de un contacto íntimo entre la matriz y los MWCNTs.

3.3.5 Propiedades Mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales nanocompuestos con matriz de iPP se realizó mediante ensayos de tracción según la norma UNE-EN-ISO 527.2. La Figura 3.16 y la Tabla 3.11 resumen las propiedades mecánicas de los nanocompuestos con matriz de iPP. Todos los especímenes ensayados deformaron de forma dúctil presentando cuello de deformación.

El módulo en tracción, calculado como la pendiente de las curvas esfuerzo-deformación, se vio mejorado a todas las concentraciones empleadas en la preparación de los nanocompuestos, encontrándose la variación más significativa a las menores concentraciones utilizadas, esto es, 0.1% y 0.25 %. La incorporación en la matriz de un 0.25 % de nanotubos produjo una mejora del 22 % con respecto al iPP. A concentraciones superiores el módulo continuó aumentando, aunque de forma más suave, alcanzándose un valor máximo de 1840 ± 60 MPa para la muestra con un porcentaje en peso de MWCNTs del 1%, lo que supuso una mejora del 29%.

La resistencia a la tracción, esto es, el esfuerzo en el punto de fluencia de los materiales, también se vio mejorada con la incorporación de nanotubos y siguió un comportamiento similar al módulo, es decir, un rápido aumento a bajas

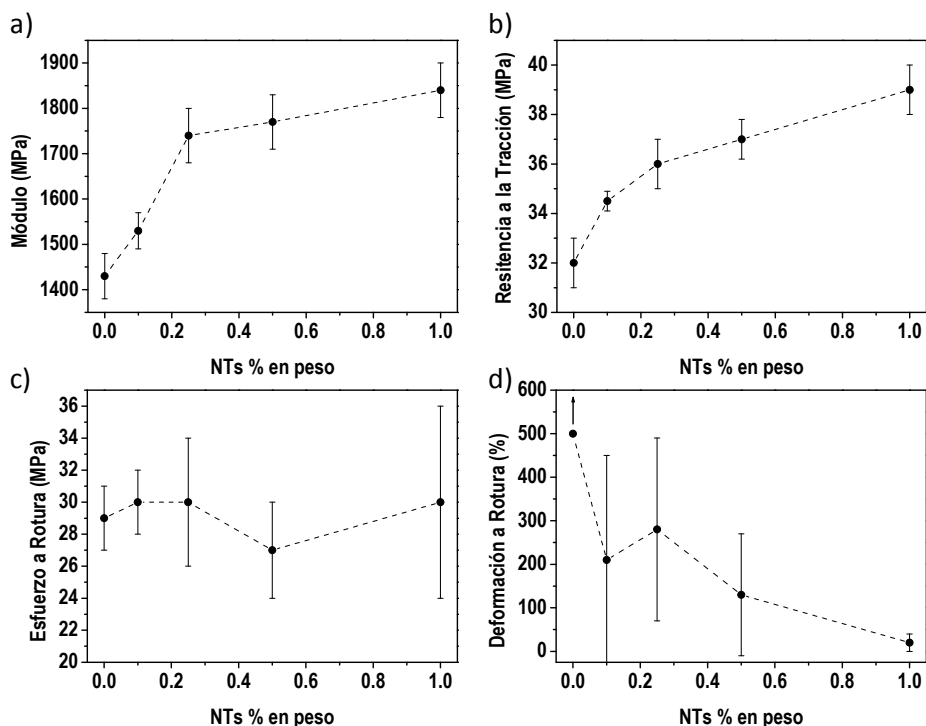


Figura 3.16 Propiedades mecánicas en tracción de los materiales nanocompuestos con matriz de iPP. a) Módulo en tracción; b) Resistencia a la tracción; c) Esfuerzo a rotura; d) Deformación a rotura.

concentraciones, encontrándose una mejora de la misma del 13 % con la incorporación de un 0.25 % en peso de nanotubos. A mayores concentraciones de MWCNTs la resistencia a la tracción continuó aumentando, esta vez de forma más suave, alcanzándose un valor de 39 ± 1 MPa para el material con un 1% en peso de nanotubos, lo que supuso un aumento del 22% con respecto al material de referencia, esto es, el que no tiene nanotubos.

Por otro lado, y aunque los valores de tensión a rotura permanecieron prácticamente constantes en torno a un valor 30 MPa, éstos pueden llevar a engaño puesto que los materiales nanocompuestos se volvieron cada vez más frágiles a medida que se aumentó la cantidad de nanotubos presente en las

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

muestras, encontrándose una disminución de la deformación a rotura para todas las concentraciones de MWCNTs empleadas. Esto podría deberse al mayor grado de cristalinidad desarrollado por los materiales con nanotubos durante

Tabla 3.11 Propiedades mecánicas en tracción de los materiales nanocompuestos con matriz de iPP

% en peso de MWCNTs	Módulo en tracción MPa	Resistencia a la tracción MPa	Esfuerzo a rotura MPa	Deformación a rotura %
0	1430 ± 50	32 ± 1	29 ± 2	> 500
0.1	1530 ± 40	34.5 ± 0.4	30 ± 2	210 ± 240
0.25	1740 ± 60	36 ± 1	30 ± 4	280 ± 210
0.5	1770 ± 60	37.0 ± 0.8	27 ± 3	130 ± 140
1	1840 ± 60	39 ± 1	30 ± 6	20 ± 20

el moldeo en el fundido de los especímenes ensayados puesto que las condiciones de moldeo fueron las mismas para todos los materiales y, como se ha expuesto en el apartado 3.3.2, los MWCNTs aceleraron el proceso de cristalización desde el fundido y aumentaron el grado de cristalinidad alcanzado.

La mejora encontrada en el módulo y la resistencia a la tracción para estos nanocompuestos puso de manifiesto la buena dispersión alcanzada de las nanopartículas en la matriz a nivel macroscópico, ya que, como se comentó en la introducción de este capítulo, el factor principal para el aumento de las propiedades mecánicas es la formación de una red de nanotubos que permita la

transmisión de la fuerza aplicada de forma eficiente entre matriz y nanocarga. Los resultados encontrados en este trabajo se sitúan en una posición intermedia a los descritos en la literatura. Zhou *et al.* [63], Dubnikova *et al.* [62] y Mina *et al.* [55] describen aumentos del módulo en tracción no superiores al 15% con concentraciones de MWCNTs en torno al 1%, la mitad de lo encontrado en este trabajo. En todos estos casos los métodos de preparación de los nanocompuestos no produjeron el alineamiento de los MWCNTs. Bao *et al.* [61] y Kotsilova *et al.* [56] encontraron aumentos del módulo y de la resistencia a la tracción de alrededor del 30 % y el 15 %, respectivamente, para concentraciones de nanotubos entre 0.3 % y 0.5 %, usando métodos de preparación de los nanocompuestos que implican cierto grado de alineamiento de los MWCNTs, resultados comparables a los descritos en este trabajo. Por otro lado, Masuda *et al.* [67] emplearon el método de *Solid State Shear Pulverization* para la predispersión de MWCNTs en iPP seguido de la mezcla en el fundido encontrando un aumento del módulo del 50 % con una concentración de MWCNTs del 1%, valor superior al que se describe en este trabajo.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE PET

3.4.1 Estabilidad Térmica

Para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales compuestos con matriz de PET se empleó el análisis termogravimétrico a una velocidad de calentamiento de 20°C/min y se utilizaron dos atmósferas distintas, nitrógeno y aire. Las curvas de pérdida de peso correspondientes a la degradación térmica de estos nanocompuestos, así como las curvas diferenciales de pérdida de peso asociadas a las mismas, se representan en la Figura 3.17 y la Tabla 3.12 recoge los parámetros de estabilidad térmica.

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

En atmósfera inerte todas las muestras mostraron un único paso de degradación, de forma que la incorporación de nanotubos no tuvo ningún efecto sobre el mecanismo de degradación del PET (Fig. 3.17 a y c). Además, se observó una leve mejora en el inicio de la degradación térmica, T_{10} , a partir de una concentración en peso de MWCNTs del 0.5%, alcanzándose una aumento de 4 °C con respecto a la muestra de referencia cuando la cantidad de nanotubos fue del 1%. La mejora de la estabilidad térmica sufrida por el PET con la adición de MWCNTs fue más importante respecto a los otros parámetros empleados para el estudio de la estabilidad térmica, encontrándose un incremento de 8 °C y 9 °C para T_{50} y T_{mr} , respectivamente, para el compuesto con un 1% de CNTs.

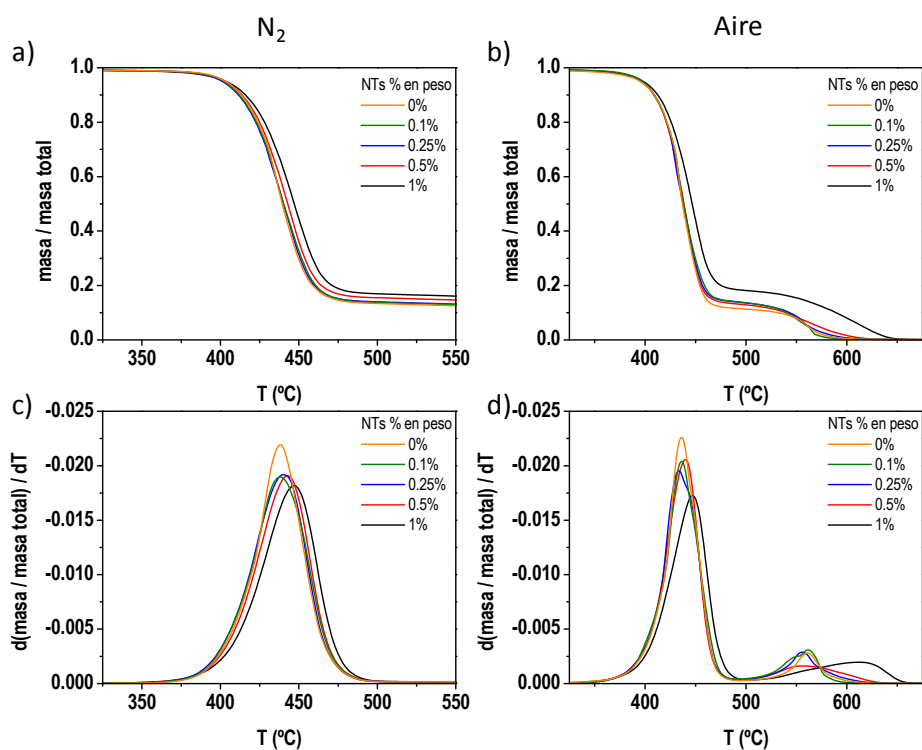


Figura 3.17 Curvas integrales (a y b) y diferenciales (c y d) de pérdida de peso correspondientes a la degradación térmica de los materiales nanocompuestos con matriz de PET.

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

Asimismo, el material residual observado a 700 °C aumentó a medida que se incrementó la concentración de nanotubos y en todos los casos este incremento fue mayor que el porcentaje en peso de NTs presente en la muestra.

Cuando se utilizó una atmósfera parcialmente oxidativa, aire, tampoco se observó que la presencia de nanotubos afectara el mecanismo de degradación del PET, encontrándose que la degradación térmica de los nanocompuestos se produjo en dos pasos. La incorporación de NTs a la matriz provocó, al igual que en atmósfera inerte, una mejora de la estabilidad térmica que empezó a tener un efecto significativo a partir de una concentración de MWCNTs del 0.5%.

Tabla 3.12 Parámetros de estabilidad térmica correspondientes a los materiales nanocompuestos con matriz de PET.

% en peso de MWCNTs	Atmósfera de N ₂				Atmósfera de aire			
	T ₁₀ ^{a)}	T ₅₀ ^{b)}	T _{mr} ^{c)}	w _R ^{d)}	T ₁₀	T ₅₀	T _{mr} ^{1 e)}	T _{mr} ^{2 f)}
	°C	°C	°C	%	°C	°C	°C	°C
0	412	439	438	10.6	409	437	436	562
0.1	412	440	438	10.9	409	438	436	561
0.25	412	440	440	11.1	409	437	434	556
0.5	413	443	443	12.4	409	438	440	556
1	416	447	447	14.0	412	447	447	613

a) Temperatura al 10 % de pérdida de peso; b) Temperatura al 50 % de pérdida de peso; c) Temperatura en el máximo de la velocidad de degradación; d) Residuo a 700 °C; e) Temperatura del máximo de la velocidad de degradación para el primer paso; f) Temperatura del máximo de la velocidad de degradación para el segundo paso.

Cuando la cantidad de nanotubos fue del 1% en peso se obtuvo un aumento de 3 °C en T_{10} , de 10 °C en T_{50} y de 11 °C en la temperatura del máximo de la velocidad de degradación para el primer paso de degradación térmica, T_{mr}^1 . Por otro lado, el efecto observado en el segundo paso de degradación fue superior encontrándose que la incorporación de un 1% de NTs provocó un aumento de 51 °C en la temperatura del máximo de la velocidad de degradación para este paso, T_{mr}^2 .

Los resultados que se obtuvieron respecto al aumento de la estabilidad térmica de la matriz polimérica con la incorporación de NTs fueron atribuidos, al igual que en el caso en que la matriz empleada fue iPP, al efecto laberinto que provocó la presencia de nanotubos en la matriz mediante la formación de una red entrelazada que dificultó la difusión de los volátiles generados durante los procesos de degradación [52, 68, 69]. El incremento observado en el residuo a 700 °C en atmósfera inerte para los nanocompuestos apoya esta hipótesis puesto que la presencia de NTs aumentó la cantidad de material carbonáceo. Así, el aumento observado en T_{mr}^2 (segundo paso de degradación) en atmósfera parcialmente oxidativa estaría relacionado con el incremento del material carbonoso que posteriormente se degrada oxidativamente. Por otro lado, para el método de preparación de los nanocompuestos con matriz de PET empleado en este trabajo, el umbral para la formación de una red de nanotubos que aumente de forma notable la estabilidad térmica se sitúa entre el 0.5% y el 1% en peso de MWCNTs tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de aire.

El aumento de la estabilidad térmica mediante la adición de MWCNTs a PET por el método descrito en este trabajo mejora los resultados descritos en la literatura. Anand *et al.* [70] describen que la estabilidad térmica del PET no se vio afectada por la presencia de SWCNTs. Asimismo, Yoo *et al.* [71] no encontraron efecto alguno sobre la estabilidad térmica del PET al incorporar

MWCNTs con distintas funcionalizaciones químicas, ni en atmósfera inerte ni en atmósfera oxidativa. Ahn et al. [72] describen el aumento de 1 °C en T_{10} al preparara nanocompuestos en disolución con un 1% de MWCNTs funcionalizados y Kim et al. [73] un incremento de 5 °C en T_{mr} con la incorporación de una concentración de MWCNTs del 2% por extrusión, ambos en atmósfera inerte.

3.4.2 Propiedades Térmicas

Para el estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos con matriz de PET se empleó la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras se sometieron a un calentamiento hasta 300 °C permaneciendo a esta temperatura durante 10 min para borrar la historia térmica de las mismas, tras lo cual, y con objeto de inhibir la cristalización desde el fundido de manera que se detectara la cristalización fría, esto es, mientras se calienta, del PET, se sometieron a un enfriamiento rápido mediante su inmersión en nitrógeno líquido. Posteriormente se procedió al calentamiento de las muestras desde 30°C a 300°C, se mantuvieron a esta temperatura durante 10 min, y se procedió a su enfriamiento hasta 30°C, ambos ciclos a una velocidad de 10°C/min. Estos dos ciclos fueron los que se usaron para el estudio de las propiedades térmicas. Las Tablas 3.13 y 3.14 recopilan los parámetros asociados a las transiciones térmicas, y en la Figura 3.18 se presentan los termogramas correspondientes a la muestra con el 1 % de NTs indicando las transiciones térmicas analizadas. Los termogramas obtenidos para los nanocompuestos con matriz de PET se muestran en la Figura 3.19.

Se observó que la incorporación de MWCNTs no produjo variación alguna en la temperatura de transición vítrea (Fig. 3.19a), es decir, que la movilidad de las cadenas poliméricas no se vio afectada por la presencia de MWCNTs. La

temperatura de fusión, T_m , (Fig. 3.19c) tampoco se vio alterada significativamente por la incorporación de MWCNTs a la matriz permaneciendo en torno a un valor de 258 °C.

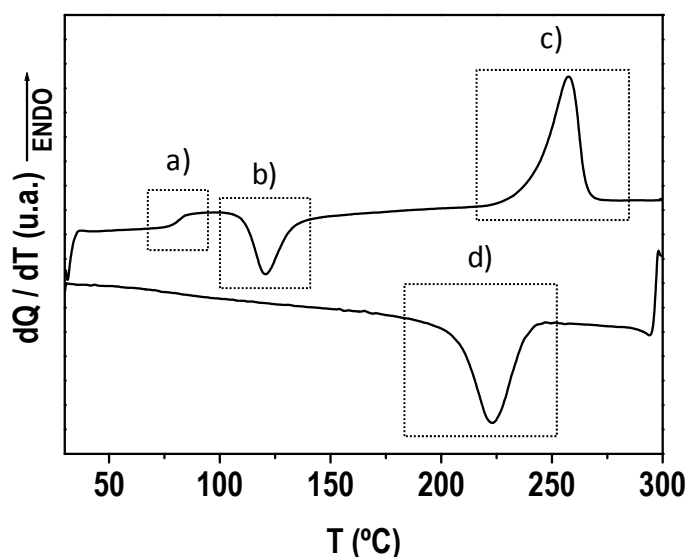


Figura 3.18 Termogramas correspondientes al calentamiento tras el enfriamiento rápido en nitrógeno líquido (curva superior) y al enfriamiento (curva inferior) para el nanocompuesto con matriz de PET con un contenido de MWCNTs del 1%. a) Transición vítrea; b) Cristalización fría; c) Fusión; d) Cristalización desde el fundido.

Sin embargo, el proceso de cristalización fría del PET (Fig. 3.19b) se vio fuertemente afectado por la presencia de NTs en la matriz polimérica. Tanto es así, que la incorporación de tan sólo un 0.1 % en peso de nanotubos produjo una disminución de 13 °C en la temperatura de cristalización fría, T_{cc} . A concentraciones mayores de nanotubos, el valor de T_{cc} continuó disminuyendo, aunque de forma ligera, alcanzándose una diferencia de 16 °C con respecto al PET cuando la concentración utilizada de MWCNTs fue del 1%. Por otro lado, el grado de cristalinidad asociado a esta transición, X_{cc} , disminuyó con la

incorporación de NTs, siendo este efecto mayor a mayor concentración de MWCNTs

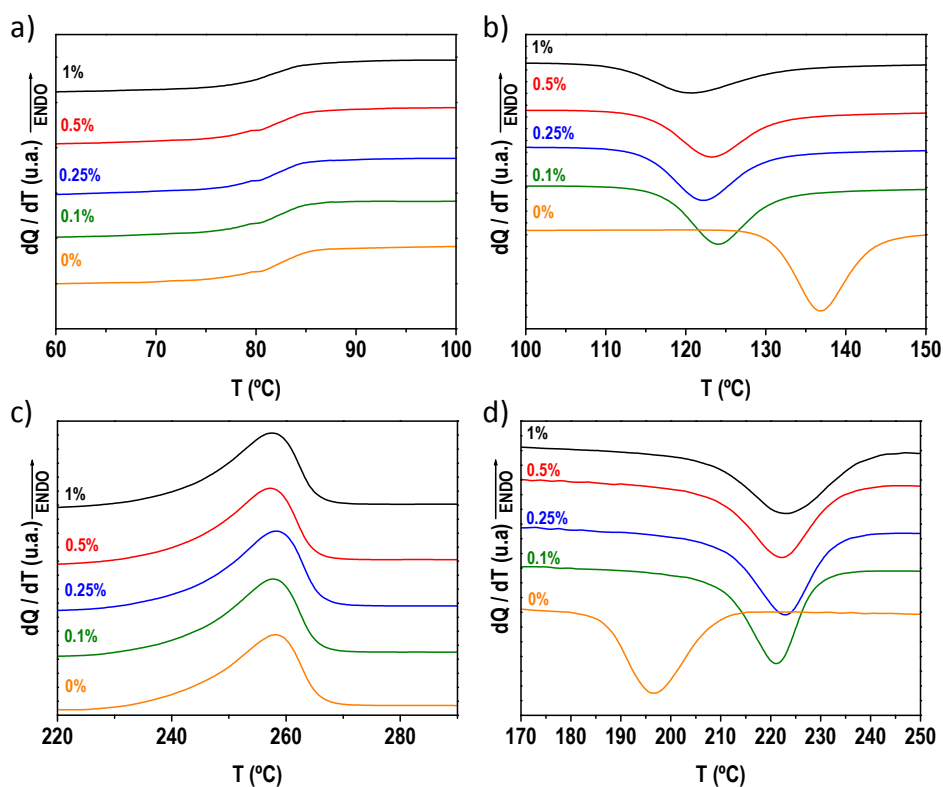


Figura 3.19 Termogramas correspondientes a los procesos de a) Transición vítrea, b) Cristalización fría, c) Fusión y d) Cristalización desde el fundido de los nanocompuestos con matriz de PET. El porcentaje de MWCNTs se indica sobre cada curva.

En el proceso de cristalización desde el fundido se observó un aumento en la temperatura de cristalización, T_c (Fig. 3.19d), y la variación más significativa se encontró para el material con el menor porcentaje de nanotubos empleados, 0.1%, para el que se observó un aumento de T_c de 24 °C con respecto al material de referencia. A concentraciones superiores no se observó un mayor incremento de la T_c , que se mantuvo alrededor de los 222 °C. Este comportamiento es muy

parecido al observado en la reducción de la temperatura de cristalización fría, T_{cc} , como se puede apreciar en la Figura 3.20. Por otro lado, el grado de cristalinidad asociado a esta transición, X_c , también aumentó a todas las concentraciones de nanotubos empleadas y siguió una tendencia similar a la T_c , es decir, un aumento notable con la incorporación de un 0.1% en peso de nanotubos y posteriormente se mantuvo en torno a un valor del 40% a medida que se incrementó la cantidad de nanotubos presente en las muestras.

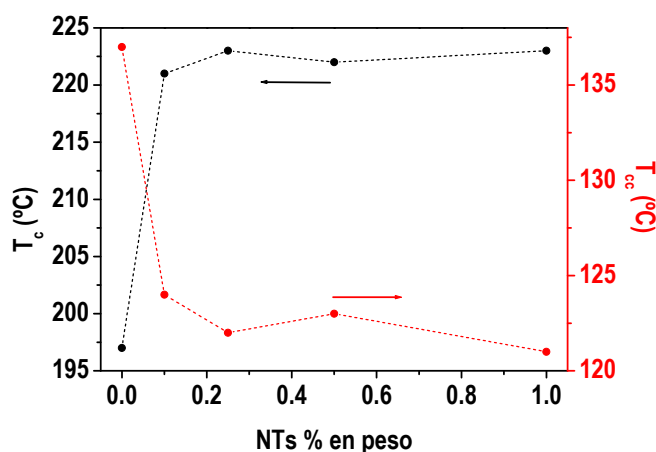


Figura 3.20 Temperaturas de cristalización desde el fundido, T_c , y de cristalización fría, T_{cc} , en función de la concentración de MWCNTs para los nanocompuestos con matriz de PET.

La aceleración de los procesos de cristalización fría y de cristalización desde el fundido del PET al incorporar nanotubos a la matriz, se atribuyó a que los nanotubos actuaron como nucleantes de la cristalización de la matriz mediante un proceso de nucleación heterogénea [69, 74]. Dicha actividad nucleante se vio también reflejada en el aumento del grado de cristalinidad, X_c , ya que la dispersión de los CNTs en la matriz, junto con la elevada superficie por unidad de volumen que ofrecen los nanotubos debido a su relación de aspecto, provocó el aumento significativo del número centros de nucleación presentes en la

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

matriz. Este hecho también explica la disminución en el grado de cristalinidad asociado a la cristalización fría, X_{cc} . Aunque la velocidad de enfriamiento fue muy alta, se puede observar que el grado de cristalinidad alcanzado a temperatura ambiente, X_{aq} , calculado como la diferencia entre el grado de cristalinidad asociado a la fusión y el asociado con el proceso de cristalización fría, $X_m - X_{cc}$, aumentó conforme aumentó la concentración de MWCNTs (Tabla 3.13).

Tabla 3.13 Resultados DSC de los materiales compuestos con matriz de PET: Ciclo de calentamiento.

Calentamiento a 10 °C/min tras enfriamiento en nitrógeno líquido								
% en peso de MWCNTs	$T_g^a)$	$T_{cc}^b)$	$\Delta H_{cc}^c)$	$X_{cc}^d)$	$T_m^e)$	$\Delta H_m^f)$	$X_m^g)$	$X_{aq}^h)$
	°C	°C	J·g ⁻¹	%	°C	J·g ⁻¹	%	%
0	82	137	36.2	25.8	258	50.2	35.8	10.0
0.1	82	124	34.2	24.4	258	52.5	37.5	13.1
0.25	82	122	33.4	23.9	258	54.1	38.7	14.8
0.5	82	123	32.1	22.9	257	51.6	37.8	14.9
1	82	121	23.2	16.6	257	53.0	36.1	19.5

a) Temperatura de transición vítrea; b) Temperatura de cristalización fría; c) Entalpía asociada a la exoterma de cristalización fría; d) Cristalinidad asociada a la cristalización fría; e) Temperatura de fusión; f) Entalpía asociada a la endoterma de fusión; g) Cristalinidad asociada a la fusión; h) Cristalinidad tras el enfriamiento rápido: $X_{aq} = X_m - X_{cc}$.

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

La nucleación heterogénea del PET por parte de CNTs ha sido descrita por diferentes autores tanto para nanotubos de pared simple como de pared múltiple. Sin embargo, el efecto de los MWCNTs sobre el proceso de cristalización encontrado en este trabajo es significativamente mayor, especialmente a la menor concentración de nanotubos utilizada. Anand *et al.* [75] han descrito un aumento de 15 °C en la T_c con la incorporación de 1% en peso de SWCNTs sin funcionalizar y preparados por mezcla en el fundido. Asimismo, los mismos autores [31] observaron un aumento de la T_c de 25 °C al

Tabla 3.14 Resultados DSC de los materiales compuestos con matriz de PET: Ciclo de enfriamiento.

% en peso de MWCNTs	Enfriamiento a 10 °C/min		
	$T_c^{a)}$	$\Delta H_c^{b)}$	$X_c^{c)}$
	°C	J·g ⁻¹	%
0	197	49.8	35.6
0.1	221	54.9	39.2
0.25	223	55.9	39.9
0.5	222	56.3	40.2
1	223	57.7	41.2

a) Temperatura de cristalización; b) Entalpía asociada a la exoterma de cristalización; c) Cristalinidad asociada a la cristalización.

incorporar un 0.3% en peso de SWCNTs funcionalizados químicamente y mediante mezcla en disolución, valor similar al expuesto en este trabajo con una concentración de NTs de sólo el 0.1% en peso. Yoo *et al.* [71] observaron un incremento de alrededor de 15 °C para materiales nanocompuestos con matriz de PET y MWCNTs, tanto funcionalizados por distintos tratamientos químicos como sin funcionalizar, preparados mediante extrusión en el fundido a concentraciones del 3% en peso. Tzavalas *et al.* [76] describen que la adición de un 0.1% de MWCNTs mediante la mezcla en el fundido de PET y un *masterbatch* comercial con una concentración del 15% en peso de nanotubos provocó un aumento de T_c de 12 °C, la mitad de la mejora que se presenta en este trabajo para la misma concentración de NTs. Asimismo, Chen *et al.* [77] observaron una reducción de 14°C en la temperatura de cristalización fría para nanocompuestos preparados por mezcla en disolución con un 2% en peso de MWCNTs funcionalizados químicamente, comparable al resultado expuesto en este trabajo con sólo un 0.1% de MWCNTs.

3.4.3 Morfología

La investigación de la morfología de los nanocompuestos con matriz de PET se llevó a cabo mediante la inspección por SEM de las superficies producidas por fractura a temperatura criogénica de los mismos. En la Figura 3.21 se presentan varias microfotografías representativas de la morfología encontrada.

Al igual que en el caso en que se utilizó iPP como matriz, el estudio morfológico puso de manifiesto que se alcanzó un alto grado de dispersión de los MWCNTs en la matriz encontrándose en su mayoría, a todas las concentraciones de nanotubos empleadas, *bundles* de nanotubos aislados. La medida de los diámetros de dichos *bundles* en diversas microfotografías (30 medidas para cada nanocompuesto) reveló que además éstos estuvieron

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

envueltos por la matriz polimérica al encontrarse diámetros alrededor de los 120 nm a todas las concentraciones de nanotubos empleadas, valor superior al encontrado para los MWCNT's (Apartado 3.2.4).

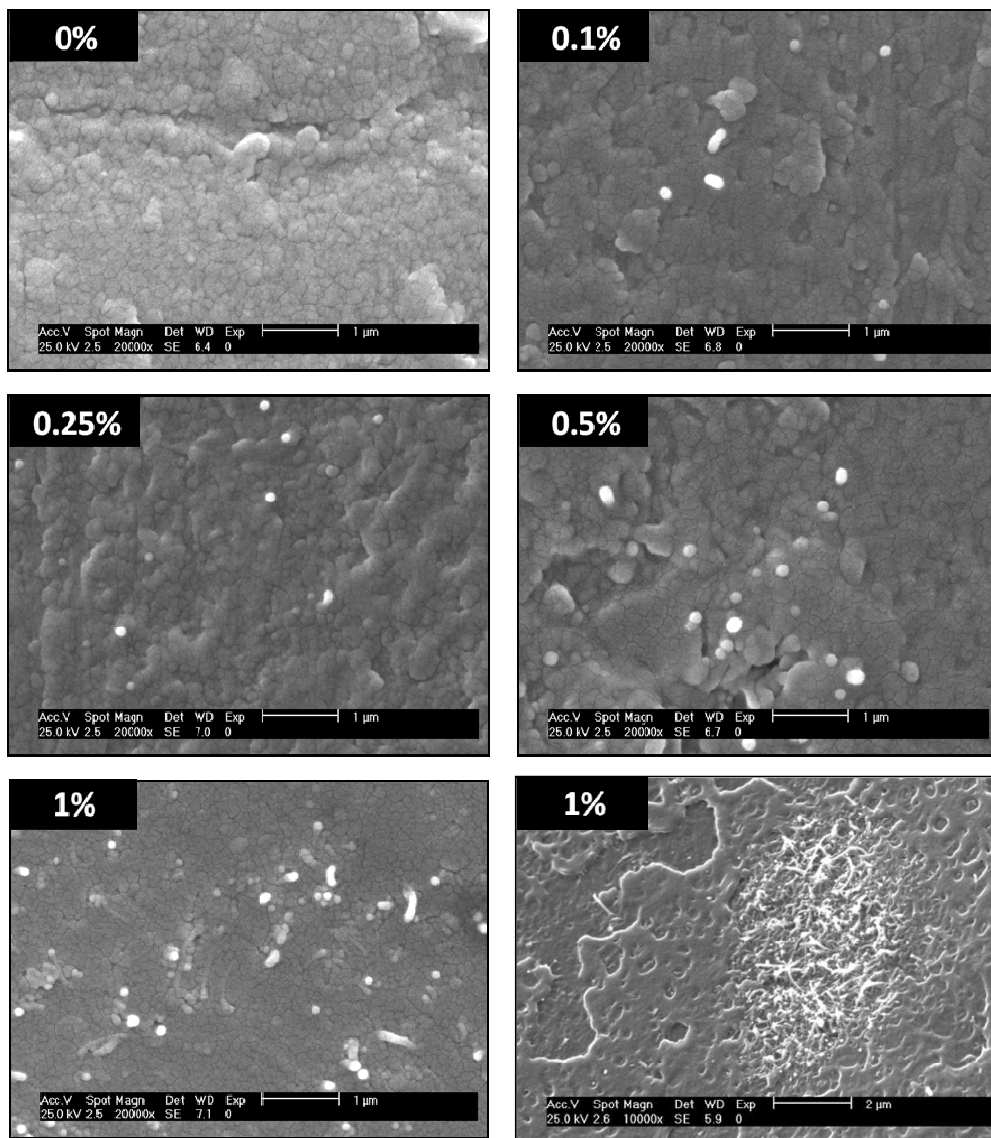


Figura 3.21 Microfotografías SEM representativas de la morfología de los nanocompuestos con matriz de PET. La concentración de nanotubos de cada compuesto se indica en cada imagen.

Por otro lado, a las mayores concentraciones de nanotubos utilizadas en la preparación de los nanocompuestos, 0.5% y 1%, se observaron también zonas donde no se alcanzó un desenmarañamiento completo de los MWCNTs encontrándose aglomerados de NTs con tamaños del orden de pocas micras, como los que se muestran en la imagen inferior derecha de la Figura 3.21 para la muestra con una concentración de nanotubos del 1%.

3.4.4 Efecto de la matriz sobre los nanotubos de carbono

El efecto que tuvo la matriz de PET sobre los MWCNTs se investigó mediante espectroscopia Raman. En la Figura 3.22 se representan los espectros Raman de los nanocompuestos con matriz de PET así como una ampliación de la región correspondiente a la banda G' o 2D ($\approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) de los MWCNTs. La banda 2D se corresponde con el sobretono de la denominada banda D (*disorder induced*), que es indicadora de los defectos presentes en los nanotubos [34].

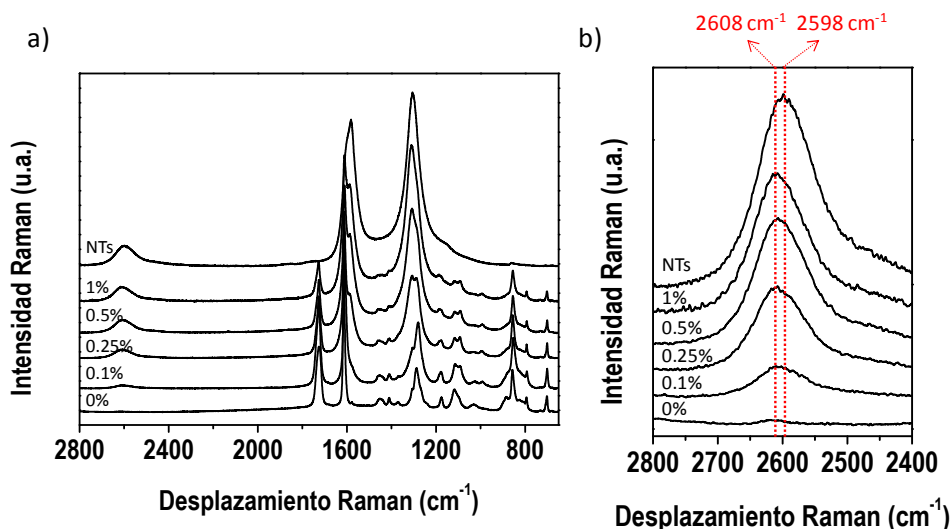


Figura 3.22 a) Espectros Raman de los nanocompuestos con matriz de PET. b) Región correspondiente a la banda 2D ($\approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) de los MWCNTs. La concentración de nanotubos se indica sobre cada espectro. Condiciones: $\lambda_{\text{LÁSER}}=785 \text{ nm}$; Objetivo 50 \times ; Potencia: 1.6 mW; Número de acumulaciones: 10.

Al igual que en el caso en que la matriz empleada fue iPP, el carácter resonante de la dispersión Raman por parte de los MWCNTs provoca que la intensidad de las bandas asociadas a los modos de vibración de los nanotubos sea considerablemente superior a la de las bandas correspondientes al polímero para una concentración de CNTs del 1 % y que a la menor concentración empleada, el 0.1 %, las bandas de los MWCNTs sean visibles (Fig. 3.22a).

En este caso, también se observó un aumento de 10 cm^{-1} en la posición de la banda 2D con respecto a los MWCNTs para todas las concentraciones de nanotubos empleadas (Fig. 3.22b), lo que indica que los MWCNTs se encuentran confinados y sometidos a presión [65, 66], revelando la existencia de un contacto íntimo entre la matriz y los nanotubos, al igual que se observó en el caso en que se utilizó una matriz de iPP.

3.4.5 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos con matriz de PET se estudiaron mediante ensayos de tracción según la norma UNE-EN-ISO 527.2. La Figura 3.23 y la Tabla 3.15 resumen las propiedades mecánicas de los nanocompuestos con matriz de PET. Todos los especímenes ensayados deformaron de forma dúctil y presentaron cuello de deformación.

El módulo en tracción aumentó para todas las concentraciones de nanotubos empleadas encontrándose la variación más significativa a bajas concentraciones, 0.1% y 0.25%. Con la adición de un 0.25% en peso de NTs se observó un aumento del módulo del 24% con respecto al PET. El incremento de la concentración de nanotubos produjo sólo un ligero aumento del módulo con respecto a la muestra con un 0.25% de MWCNTs llegándose a una mejora del módulo del 28% cuando la cantidad de nanotubos fue del 1%.

De igual manera, la resistencia a la tracción aumentó a todas las concentraciones empleadas y la variación más significativa tuvo lugar a las menores concentraciones empleadas (0.1% y 0.25%) encontrándose, para la

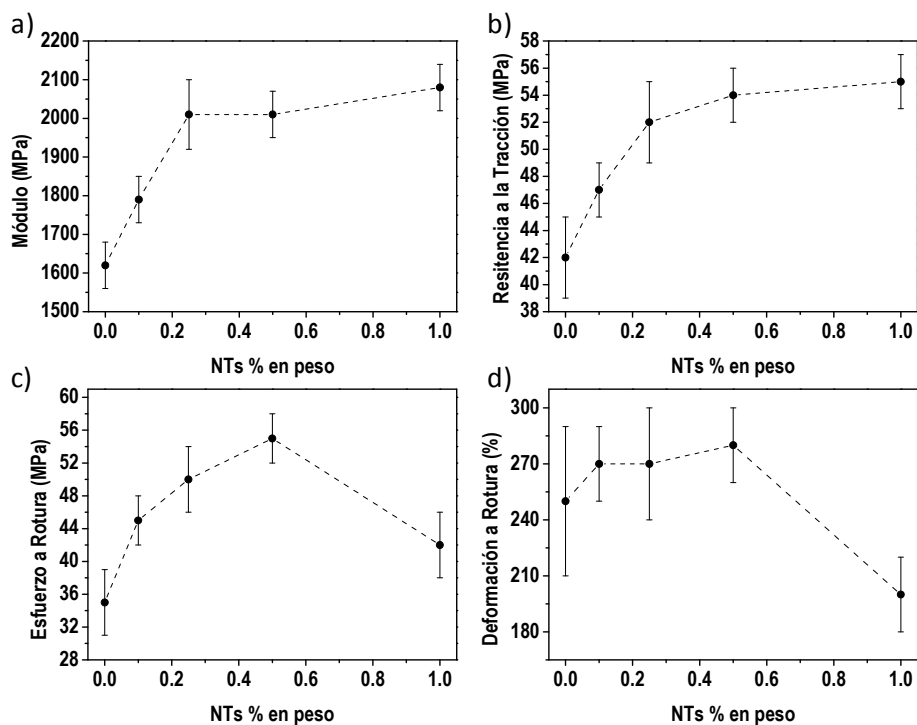


Figura 3.23 Propiedades mecánicas en tracción de los materiales nanocompuestos con matriz de PET. a) Módulo en tracción; b) Resistencia a la tracción; c) Tensión a rotura; d) Deformación a rotura.

muestra con 0.25% de NTs, un aumento del 26 % con respecto al material sin nanotubos. Los compuestos con 0.5% y 1% en peso de nanotubos presentaron unos valores de resistencia a la tracción ligeramente superiores al valor observado para el material con un 0.25% de nanotubos, alcanzándose una mejora del 31% a la mayor concentración de nanotubos utilizada.

3. Desarrollo y propiedades de los materiales nanocompuestos

Por otro lado, el esfuerzo a rotura se vio incrementado con respecto a la muestra sin nanotubos para todas las concentraciones utilizadas, alcanzándose un valor máximo de 55 ± 3 MPa cuando se empleó una concentración del 0.5% en peso de nanotubos, lo que supuso una mejora del 57% con respecto al material de referencia. Para la mayor concentración de nanotubos empleada, 1% en peso, el esfuerzo a rotura disminuyó respecto a la muestra con 0.5% en peso de nanotubos, sin embargo el valor alcanzado fue superior al del material de referencia. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de agregados de nanotubos, que, como puso de manifiesto el estudio morfológico, aparecieron a esta concentración y actuarían como puntos de fractura.

Tabla 3.15 Propiedades mecánicas en tracción de los materiales nanocompuestos con matriz de PET.

% en peso de MWCNTs	Módulo en tracción MPa	Resistencia a la tracción MPa	Esfuerzo a rotura MPa	Deformación a rotura %
0	1620 ± 60	42 ± 3	35 ± 4	250 ± 40
0.1	1790 ± 60	47 ± 2	45 ± 3	270 ± 20
0.25	2010 ± 90	52 ± 3	50 ± 4	270 ± 30
0.5	2010 ± 60	54 ± 2	55 ± 3	280 ± 20
1	2080 ± 60	55 ± 2	42 ± 4	200 ± 20

Además, la deformación a rotura se mantuvo, exceptuando la muestra con el 1% en peso de nanotubos, indicando que la incorporación de MWCNTs no

provocó, en general y a diferencia de lo encontrado para los compuestos con matriz de iPP, una mayor fragilidad de los materiales. El hecho de que el material con un 1% en peso de nanotubos se volviera algo más frágil, explica que la tensión a rotura de este nanocompuesto disminuyera respecto de los materiales compuestos con menor contenido de nanotubos ya que este material no desarrolló el mismo grado de endurecimiento por tensión (*stress hardening*), esto es, el aumento del esfuerzo a deformaciones elevadas como consecuencia del alineamiento de la mayoría de las cadenas poliméricas. Aún así, el valor obtenido para la tensión a rotura fue superior al del material sin nanotubos.

La mejora de las propiedades mecánicas del PET mediante la incorporación de MWCNTs por el método expuesto en este trabajo puso de manifiesto, al igual que en el caso en que la matriz utilizada fue iPP, la buena dispersión alcanzada a nivel macroscópico. Los resultados expuestos en este trabajo con respecto a la mejora de las propiedades mecánicas son significativamente mejores que los descritos en la literatura para nanotubos sin funcionalización química, especialmente a las menores concentraciones de MWCNTs utilizadas, y comparables a los descritos cuando se utilizó la modificación química de los MWCNTs como método para crear interacciones entre nanotubo y polímero. Kim *et al.* [73] encontraron un aumento del 10-15 % en el módulo y en torno al 10 % en la resistencia a la tracción con la incorporación por extrusión de un 1 % de MWCNTs, comparable a los resultados expuestos en este trabajo con un 0.1 % de MWCNTs. Gómez del Río *et al.* [78] describen un aumento del módulo del 12 % y del 7 % en la resistencia a la tracción para materiales preparados por polimerización *in situ* con un 0.3% en peso de SWCNTs, menos de la mitad de lo encontrado en este trabajo para una concentración de MWCNTs del 0.25 %. Asimismo, Mazinani *et al.* [79] prepararon fibras de PET con MWCNTs mediante hilado desde el fundido produciendo cierto alineamiento de los

nanotubos en la dirección de estirado de las fibras. Sin embargo, a pesar de la orientación de los MWCNTs, describen un aumento del módulo en tracción del 12 % con la incorporación de un 2 % en peso de nanotubos. Por otro lado, Muna *et al.* [80] prepararon nanocompuestos de PET con MWCNTs funcionalizados químicamente mediante polimerización *in situ* encontrando un aumento del módulo del 22% a una concentración de NTs del 0.3%, valor similar al expuesto en este trabajo con una menor concentración en peso de MWCNTs. Asimismo, Ahn *et al.* [72] produjeron fibras de PET con MWCNTs, en las que existe cierto grado de orientación de los nanotubos, funcionalizados con grupos ácidos y describen un aumento del módulo del 39% con un porcentaje en peso de nanotubos del 1% aunque la mejora en la resistencia a la tracción que encontraron fue sólo del 9%.

3.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha expuesto la caracterización de las propiedades de dos tipos de nanocompuestos, unos con matriz de iPP y otros con matriz de PET, reforzados con MWCNTs a diferentes concentraciones en peso de los mismos. Con objeto de alcanzar una buena dispersión de los nanotubos en las matrices, hecho que resulta crucial para la mejora de las propiedades finales de los nanocompuestos, se desarrolló un método de predispersión mecánica de los MWCNTs que consistió en el molido conjunto a temperatura criogénica de los CNTs y las matrices poliméricas preparando de este modo *masterbatches* para cada tipo de materiales. El estudio del efecto que tuvo el método de predispersión desarrollado sobre los materiales también se ha expuesto en este capítulo.

El proceso de molido a temperatura criogénica produjo la disminución del peso molecular de las matrices, efecto que aumentó con el tiempo de molienda. Asimismo, el molido de los MWCNTs provocó cierta modificación de los

misimos, encontrándose igualmente que el efecto fue mayor cuanto mayor fue el tiempo de molienda. Sin embargo, no se observó que el molido criogénico aumentara la cantidad de carbono amorfo presente en los MWCNTs y el análisis morfológico puso de manifiesto que éstos preservaron su integridad estructural. Así, para la preparación de los *masterbatches* se eligieron las condiciones de molienda menos agresivas.

Por otro lado, el análisis morfológico de los *masterbatches* reveló que el molido conjunto de nanotubos y matrices poliméricas produjo un alto grado de disgregación de los *bundles* de MWCNTs y una buena dispersión de los mismos en el polvo polimérico para las dos matrices. Asimismo, el análisis de la morfología de los nanocompuestos, preparados mediante la mezcla en el fundido de los *masterbatches* con las matrices, mostró que los nanotubos se dispersaron correctamente en las matrices, encontrándose en su mayoría *bundles* de CNTs aislados rodeados por las matrices poliméricas. Además, la espectroscopia Raman de los nanocompuestos puso de manifiesto que en el seno de ambas matrices los nanotubos se encuentran confinados y están sometidos a presión, indicando la existencia de un contacto íntimo entre las matrices y los MWCNTs.

La buena dispersión de los MWCNTs junto con la elevada estabilidad térmica que presentan los nanotubos produjo la mejora de la estabilidad térmica tanto para los materiales compuestos con matriz de iPP como para los nanocompuestos con matriz de PET. Dicha mejora fue atribuida al impedimento en la difusión de los volátiles debido a la creación de una red entrelazada de nanotubos dentro de las matrices.

Por otro lado, el estudio de las propiedades térmicas puso de manifiesto el efecto nucleante de los MWCNTs tanto para el iPP como para el PET, acelerando los procesos de cristalización mediante un proceso de nucleación

heterogénea. Además, la buena dispersión de los CNTs en las matrices poliméricas conllevó la mejora del módulo en tracción y de la resistencia a la tracción en los dos tipos de nanocompuestos preparados, aunque en el caso de los materiales compuestos con matriz de iPP éstos se volvieron frágiles con la incorporación de MWCNTs, hecho que se atribuyó al mayor grado de cristalinidad desarrollado por las muestras durante el procesamiento de las mismas.

La comparación de los resultados expuestos en este trabajo con los existentes en la literatura respecto a materiales nanocompuestos con matrices de iPP y PET y nanotubos de carbono indica que el método de predispersión propuesto y expuesto en este capítulo puede ser una alternativa al uso de disolventes para la buena dispersión de nanotubos en matrices poliméricas termoplásticas con una clara viabilidad industrial.

3.6 REFERENCIAS

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 6348, 56 (1991).
- [2] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications* (Taylor & Francis, Boca Raton, FL, EE.UU., 2006).
- [3] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai y K. Kaneto, *International Journal of Inorganic Materials* **1**, 1, 77 (1999).
- [4] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar y P. L. McEuen, *Physical Review Letters* **87**, 21, 2155021 (2001).
- [5] E. W. Wong, P. E. Sheehan y C. M. Lieber, *Science* **277**, 5334, 1971 (1997).
- [6] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly y R. S. Ruoff, *Science* **287**, 5453, 637 (2000).
- [7] J. N. Coleman, U. Khan y Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.* **18**, 6, 689 (2006).
- [8] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau y Y. K. Gun'ko, *Carbon* **44**, 9, 1624 (2006).
- [9] G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. C. Yang, B. Q. Wei, H. S. Chung, K. W. Cho, C. Y. Ryu y P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 31, 9258 (2003).
- [10] C. G. Zhao, G. J. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. M. Zhang, M. S. Yang y C. C. Han, *Polymer* **46**, 14, 5125 (2005).
- [11] J. B. Gao, M. E. Itkis, A. P. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao y R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11, 3847 (2005).
- [12] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews y T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 20, 2868 (2000).
- [13] T. E. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain y A. P. Sokolov, *Polymer* **47**, 22, 7740 (2006).
- [14] W. De Zhang, L. Shen, I. Y. Phang y T. X. Liu, *Macromolecules* **37**, 2, 256 (2004).
- [15] J. Y. Kim y S. H. Kim, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **44**, 7, 1062 (2006).
- [16] L. Q. Liu, A. H. Barber, S. Nuriel y H. D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 6, 975 (2005).
- [17] C. H. Tseng, C. C. Wang y C. Y. Chen, *Chemistry of Materials* **19**, 2, 308 (2007).
- [18] G. Broza, M. Kwiatkowska, Z. Roslaniec y K. Schulte, *Polymer* **46**, 16, 5860 (2005).
- [19] S. A. Wolfson y V. G. Nikolskii, *Polym. Eng. Sci.* **37**, 8, 1294 (1997).
- [20] J. Font, J. Muntasell y E. Cesari, *Mater. Res. Bull.* **34**, 1, 157 (1999).

- [21] N. Furgieue, A. H. Lebovitz, K. Khait y J. M. Torkelson, *Macromolecules* **33**, 2, 225 (2000).
- [22] A. H. Lebovitz, K. Khait y J. M. Torkelson, *Macromolecules* **35**, 23, 8672 (2002).
- [23] C. Bai, R. J. Spontak, C. C. Koch, C. K. Saw y C. M. Balik, *Polymer* **41**, 19, 7147 (2000).
- [24] A. P. Smith, R. J. Spontak y H. Ade, *Polymer Degradation and Stability* **72**, 3, 519 (2001).
- [25] M. K. Seo y S. J. Park, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 1-3, 44 (2004).
- [26] S. H. Lee, E. Cho, S. H. Jeon y J. R. Youn, *Carbon* **45**, 14, 2810 (2007).
- [27] J. I. Lee, S. B. Yang y H. T. Jung, *Macromolecules* **42**, 21, 8328 (2009).
- [28] K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes y A. Tewari, *Polymer Composites* **18**, 9, 489 (2010).
- [29] G. J. Hu, C. G. Zhao, S. M. Zhang, M. S. Yang y Z. G. Wang, *Polymer* **47**, 1, 480 (2006).
- [30] S. Mazinani, A. Aji y C. Dubois, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **48**, 19, 2052 (2010).
- [31] K. A. Anand, U. S. Agarwal, A. Nisal y R. Joseph, *European Polymer Journal* **43**, 6, 2279 (2007).
- [32] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito y A. Jorio, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **409**, 2, 47 (2005).
- [33] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y A. Jorio, *J. Phys. Chem. C* **111**, 48, 17887 (2007).
- [34] C. Domingo y G. Santoro, *Optica pura y aplicada* **40**, 2, 175 (2007).
- [35] A. C. Dillon, M. Yudasaka y M. S. Dresselhaus, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 7, 691 (2004).
- [36] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files y L. Yowell, *Carbon* **42**, 8-9, 1783 (2004).
- [37] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo y J. B. Nagy, *Chemical Physics Letters* **335**, 1-2, 1 (2001).
- [38] C. Zapata-Massot y N. Le Bolay, *Chemical Engineering and Processing* **47**, 8, 1356 (2008).
- [39] P. C. Ma, B. Z. Tang y J. K. Kim, *Chemical Physics Letters* **458**, 1-3, 166 (2008).
- [40] Y. Wang, W. Q. Deng, X. W. Liu y X. Wang, *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 3, 1437 (2009).
- [41] R. Benavente, J. M. Pereña y M. L. Cerrada, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 205.

- [42] T. E. Davis, E. B. Peterli y R. L. Tobias, *Journal of Polymer Science* **56**, 164, 485 (1962).
- [43] H. J. Oswald y E. Turi, *Polymer Engineering & Science* **5**, 3, 152 (1965).
- [44] J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **14**, 4, 451 (1989).
- [45] A. P. Smith, J. S. Shay, R. J. Spontak, C. M. Balik, H. Ade, S. D. Smith y C. C. Koch, *Polymer* **41**, 16, 6271 (2000).
- [46] M. Ganglani, J. M. Torkelson, S. H. Carr y K. Khait, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 4, 671 (2001).
- [47] H. A. Pohl, *Journal of the American Chemical Society* **73**, 12, 5660 (1951).
- [48] K. Yoda, A. Tsuboi, M. Wada y R. Yamadera, *Journal of Applied Polymer Science* **14**, 9, 2357 (1970).
- [49] A. O. Ibadon, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 4, 579 (1999).
- [50] Van Antwerpen F. y Van Krevelen D.W., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **10**, 12, 2423 (1972).
- [51] A. J. Lovinger, L. A. Belfiore y T. N. Bowmer, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **23**, 7, 1449 (1985).
- [52] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko y J. Douglas, *Polymer* **45**, 12, 4227 (2004).
- [53] B. B. Marosfoi, A. Szabo, G. Marosi, D. Tabuani, G. Camino y S. Pagliari, *J. Therm. Anal. Calorim.* **86**, 3, 669 (2006).
- [54] A. D. Rakhimkulov, S. M. Lomakin, I. L. Dubnikova, A. N. Shchegolikhin, E. Y. Davidov y R. Kozlowski, *J. Mater. Sci.* **45**, 3, 633 (2010).
- [55] M. F. Mina, M. A. Haque, M. K. H. Bhuiyan, M. A. Gafur, Y. Tamba y T. Asanos, *J. Appl. Polym. Sci.* **118**, 1, 312 (2010).
- [56] R. Kotsilkova, E. Ivanov, E. Krusteva, C. Silvestre, S. Cimmino y D. Duraccio, *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 6, 3576 (2010).
- [57] A. A. Koval'chuk, A. N. Shchegolikhin, V. G. Shevchenko, P. M. Nedorezova, A. N. Klyamkina y A. M. Aladyshev, *Macromolecules* **41**, 9, 3149 (2008).
- [58] J. H. Ko, C. S. Yoon y J. H. Chang, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **49**, 3, 244 (2011).
- [59] E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel y H. D. Wagner, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **41**, 5, 520 (2003).
- [60] C. Marco, M. Naffakh, M. A. Gómez, G. Santoro y G. Ellis, *Polymer Composites* **32**, 2, 324 (2011).

- [61] S. P. Bao y S. C. Tjong, *Materials Science and Engineering: A* **485**, 1-2, 508 (2008).
- [62] I. Dubnikova, E. Kuvardina, V. Krashennnikov, S. Lomakin, I. Tchmutin y S. Kuznetsov, *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, 1, 259 (2010).
- [63] Z. Zhou, S. F. Wang, Y. Zhang y Y. X. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 5, 4823 (2006).
- [64] M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti y J. M. Kenny, *Carbon* **43**, 7, 1499 (2005).
- [65] J. R. Wood, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan y H. D. Wagner, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 47, 10388 (1999).
- [66] L. S. Schadler, S. C. Giannaris y P. M. Ajayan, *Applied Physics Letters* **73**, 26, 3842 (1998).
- [67] J. Masuda y J. M. Torkelson, *Macromolecules* **41**, 16, 5974 (2008).
- [68] J. Y. Kim, H. S. Park y S. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 3, 2008 (2009).
- [69] G. Santoro, M. A. Gomez, C. Marco y G. Ellis, *Macromolecular Materials and Engineering* **295**, 7, 652 (2010).
- [70] K. Anand, U. S. Agarwal y R. Joseph, *Journal of Applied Polymer Science* **104**, 5, 3090 (2007).
- [71] H. J. Yoo, Y. C. Jung y J. W. Cho, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **46**, 9, 900 (2008).
- [72] B. W. Ahn, Y. S. Chi y T. J. Kang, *Journal of Applied Polymer Science* **110**, 6, 4055 (2008).
- [73] J. Y. Kim, H. S. Park y S. H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science* **103**, 3, 1450 (2007).
- [74] G. J. Hu, X. Y. Feng, S. M. Zhang y M. S. Yang, *Journal of Applied Polymer Science* **108**, 6, 4080 (2008).
- [75] K. A. Anand, U. S. Agarwal y R. Joseph, *Polymer* **47**, 11, 3976 (2006).
- [76] S. Tzavalas, D. E. Mouzakis, V. Drakonakis y V. G. Gregoriou, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **46**, 7, 668 (2008).
- [77] H. Chen, Z. Liu y P. Cebe, *Polymer* **50**, 3, 872 (2009).
- [78] T. Gomez-del Rio, P. Poza, J. Rodriguez, M. C. Garcia-Gutierrez, J. J. Hernandez y T. A. Ezquerro, *Compos. Sci. Technol.* **70**, 2, 284 (2010).
- [79] S. Mazinani, A. Aji y C. Dubois, *Polymer Engineering and Science* **50**, 10, 1956 (2010).
- [80] S. J. Mun, Y. M. Jung, J. C. Kim y J. H. Chang, *Journal of Applied Polymer Science* **109**, 1, 638 (2008).

4. ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

4.1 INTRODUCCIÓN

La deformación en materiales poliméricos queda determinada por el carácter viscoelástico de los mismos. De esta forma, el proceso de deformación es altamente dependiente de variables externas como la temperatura o la velocidad de deformación pudiendo un mismo polímero pasar de comportarse como un material rígido y frágil a comportarse como un material blando sufriendo una deformación dúctil [1, 2].

Macroscópicamente, estos comportamientos se observan con claridad en las curvas esfuerzo-deformación (Fig. 4.1) obtenidas mediante ensayos de tracción, en los que se somete a las muestras a una deformación a velocidad constante y se registra de forma continua la fuerza necesaria para producir esa deformación. Así, a bajas temperaturas o velocidades altas de deformación (Fig. 4.1, curva A) el material se deforma de manera frágil rompiendo a deformaciones bajas mientras que a temperaturas altas o velocidades bajas de deformación (Fig. 4.1 curva C) el material se deforma homogéneamente alcanzando valores muy elevados de deformación (comportamiento elastomérico). En condiciones intermedias (Fig. 4.1, curva B) se produce una deformación dúctil caracterizada por dos etapas, una primera etapa de deformación elástica a bajas deformaciones en la que el material almacena la energía que se le ha proporcionado y una segunda etapa de deformación plástica en la que la energía suministrada al material se libera al producirse el reordenamiento de las cadenas poliméricas que se orientan preferencialmente en la dirección de estirado, estando ambas etapas

separadas por el punto de fluencia (máximo de la curva esfuerzo-deformación). En el punto de fluencia se produce un estrechamiento de la muestra apareciendo lo que se conoce como cuello de deformación, que supone una frontera espacial entre la región de la muestra que ha sufrido deformación elástica y la que ha experimentado deformación plástica. Durante el proceso de deformación plástica, el cuello de deformación se propaga a lo largo de la muestra y cuando dicho cuello se ha propagado por toda la muestra es necesario un incremento de la fuerza aplicada para continuar con la deformación, produciendo lo que se conoce como endurecimiento por tensión (*stress-hardening*).

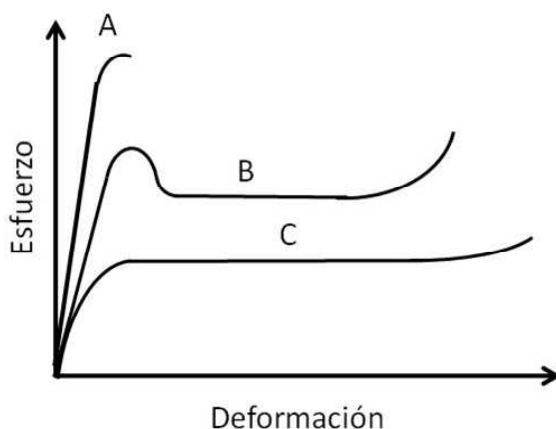


Figura 4.1 Representación esquemática de las curvas esfuerzo-deformación. Curva A: comportamiento frágil; Curva B: comportamiento dúctil; Curva C: comportamiento elastomérico.

Desde un punto de vista morfológico, durante la deformación dúctil en polímeros semicristalinos se produce cierta deformación plástica de forma previa a la aparición del cuello de deformación, que consiste fundamentalmente en la rotación de las laminillas cristalinas y el deslizamiento de unas laminillas respecto de otras. Posteriormente, en el cuello de deformación puede producirse una fibrilación de las esferulitas en la dirección de estirado, esto es, una transformación de una estructura esferulítica a una estructura fibrilar debido a la

ruptura gradual de las laminillas para dar lugar a pequeños bloques cristalinos unidos entre sí por secciones amorfas, produciéndose también la orientación de los dominios amorfos en la dirección de estirado. Como proceso último, se produce la deformación de las estructuras fibrilares formadas en el cuello de deformación [3, 4]. De este modo, es en el cuello de deformación donde las cadenas y estructuras poliméricas sufren un reordenamiento acusado así como la orientación preferencial en la dirección en que se ha producido la deformación.

El proceso de deformación en materiales poliméricos depende también de variables propias del material tales como el peso molecular o el grado de cristalinidad, y en polímeros semicristalinos además de las variables externas es necesario considerar que durante el proceso de deformación pueden desarrollar cierta cristalinidad de forma que sus propiedades varíen durante la deformación.

En el caso de iPP, que a temperatura ambiente sufre deformación dúctil, no se observa en general a temperatura ambiente el desarrollo de cristalinidad, es más, a deformaciones superiores al 100%, las estructuras cristalinas pueden verse destruidas [5]. Sin embargo, cuando la deformación se produce a temperaturas superiores, el proceso de deformación favorece la formación de laminillas cristalinas viéndose aumentada la cristalinidad del material [6]. El inicio del desarrollo de cristalinidad en PET, que al igual que iPP deforma de manera dúctil a temperatura ambiente, se suele situar a deformaciones del 150% [7, 8], aunque este valor debe tomarse de forma laxa y más como un valor práctico puesto que incluso a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea, el uso de velocidades de deformación bajas puede aumentar dicho valor y reducir el grado de cristalinidad desarrollado [9-11].

Por otro lado, las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos dependen en última instancia de su estructura a nivel molecular y de la forma en

que se produzca el reordenamiento de las cadenas y estructuras poliméricas durante el proceso de deformación. El conocimiento a este nivel de la forma en que se produce la deformación de los materiales nanocompuestos es de gran interés para el entendimiento de la mejora de las propiedades mecánicas mediante la incorporación a las matrices poliméricas de nanotubos de carbono. La espectroscopia vibracional, tanto IR como Raman, proporciona la posibilidad de obtener información tanto orientacional como conformacional a nivel molecular del proceso de deformación de los materiales. Además, el acoplamiento de estas técnicas a un microscopio permite obtener una resolución espacial del orden de pocas micras posibilitando la obtención de información sobre el proceso de deformación en una escala espacial adecuada.

En este capítulo se expondrá la investigación que se ha llevado a cabo mediante microespectroscopias infrarroja y Raman de los cambios en la orientación y conformación de las cadenas poliméricas durante el proceso de deformación de los materiales nanocompuestos así como el efecto que tiene la presencia de nanotubos sobre dicho proceso, con el objetivo de profundizar en el conocimiento del proceso de mejora de las propiedades mecánicas finales de los materiales compuestos.

4.2 EXPERIMENTAL

Para estudiar la deformación de los nanocompuestos se prepararon películas con un espesor aproximado de 20 μm mediante moldeo por compresión que fueron enfriadas rápidamente desde el fundido entre placas de aluminio refrigeradas con agua. A partir de dichas películas se cortaron tiras rectas de dimensiones 40×0.5 mm² que posteriormente se sometieron a deformación uniaxial a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de 1 mm·min⁻¹ hasta una deformación del 25%. Además, para el estudio se

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

seleccionaron los nanocompuestos con porcentajes en peso de MWCNTs de 0.1% y de 1%, esto es, las muestras con los contenidos en peso de NTs menor y mayor de los materiales compuestos preparados, con la intención de obtener información del efecto de los MWCNTs sobre la deformación de los materiales. En las condiciones en que se produjo la deformación de los materiales, todas las muestras deformaron de manera dúctil presentando cuello de deformación.

El estudio por microespectroscopia IR se llevó a cabo en un microscopio *i-Series IMAGE*, con objetivo y condensador tipo Cassegrain con una magnificación 15×, acoplado a un espectrómetro por transformada de Fourier *Spectrum GX 2000 FTIR (Perkin Elmer)*. Para el estudio del proceso de deformación en las muestras estiradas uniaxialmente se adquirieron mapas lineales a través del cuello de deformación utilizando una apertura de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y obteniendo espectros cada $25 \mu\text{m}$ en modo transmisión con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un número de acumulaciones de 64.

Además, con la intención de obtener información sobre la orientación de las cadenas poliméricas, se utilizó luz polarizada linealmente en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de estirado. De este modo, la orientación se estudió mediante la obtención en cada punto de la razón dicróica, D , esto es, la razón, para las bandas seleccionadas, entre la absorbancia cuando la dirección de polarización de la luz es paralela a la dirección de estirado y la absorbancia cuando es perpendicular, $D = A_{\parallel} / A_{\perp}$. Por otro lado, para el estudio conformacional de las muestras se calcularon los espectros de factor estructural a partir de los espectros con luz polarizada obteniendo de este modo espectros que no poseen contribuciones debidas a la orientación de las cadenas poliméricas. Debido a la simetría cilíndrica de la deformación aplicada a las muestras los espectros de factor estructural, A_0 , adoptan la forma [12]:

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

$$A_0 = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} \quad (4.1)$$

El estudio por microespectroscopia Raman se llevó a cabo en un microscopio *RENISHAW inVia-Reflex Raman* con un objetivo 50× de apertura numérica 0.75. El tamaño del láser en el punto de enfoque, para la longitud de onda del láser empleado fue de 4μm. De forma análoga al estudio por microespectroscopia IR, el estudio del proceso de deformación de los nanocompuestos mediante microespectroscopia Raman se realizó mediante la adquisición de mapas lineales a través del cuello de deformación de las muestras utilizando una longitud de onda de excitación de 785 nm con una potencia de 1.6mW sobre la muestra. En este caso, debido a la mayor resolución espacial que permite la técnica respecto a la espectroscopia IR, se obtuvieron espectros cada 2 μm con un número de acumulaciones de 25 para los nanocompuestos con matriz de iPP y de 15 para los nanocompuestos con matriz de PET. Además, debido al estrechamiento que sufrieron las muestras en la zona orientada como resultado de la aparición de cuello de deformación, fue necesario corregir el enfoque en cada punto, para lo que se utilizó la herramienta *Focus Track* del equipo a través del software *Wire 3.2 (Renishaw)*. Esta herramienta permite mantener el punto de enfoque en la superficie de la muestra mediante el control del tamaño del punto del láser.

Por otro lado, y como se ha comentado en el capítulo 2, el carácter tensorial de la polarizabilidad molecular impone que para la obtención de información orientacional sea necesario el uso de dos polarizadores, uno que polarice la luz incidente y otro que analice la luz dispersada (polarizador y analizador). Así, en este caso, el estudio de la orientación de las muestras se realizó mediante el cálculo en cada punto de la razón de despolarización, ρ , que, para una banda

determinada y en la geometría de recolección en retrodispersión (*backscattering*) empleada, y eligiendo como eje z la dirección de iluminación, es la razón entre la intensidad Raman producida por el elemento y_x del tensor de polarizabilidad y la producida por el elemento y_y (Capítulo 2, Apartado 2.7.3) [13]. Para el estudio conformacional se utilizó luz polarizada circularmente, empleando una lámina de cuarto de onda, de forma que los espectros obtenidos no presentaran efectos debidos a la orientación de las cadenas poliméricas.

4.3 DEFORMACIÓN Y ORIENTACIÓN EN NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE iPP

Como se ha comentado en el capítulo 2 (Capítulo 2, Apartado 2.1.1), conformacionalmente, en el estado sólido, la cadena polimérica de iPP puede considerarse compuesta por secciones de la cadena ordenadas regularmente, en conformación *tgtg*, dando lugar a estructuras helicoidales con tres unidades monoméricas por giro (hélice 3_1) y partes desordenadas que adoptan el resto de conformaciones posibles [14]. La estructura de hélice 3_1 es la conformación más estable de la cadena de iPP y aunque esta estructura es la que poseen las cadenas poliméricas que forman parte de la estructura cristalina del iPP, en la parte amorfa de este polímero semicristalino conviven todo tipo de conformaciones, encontrándose asimismo secciones helicoidales de las cadenas.

El espectro vibracional del iPP posee bandas que aparecen como resultado de las vibraciones en las secciones de las cadenas que adoptan la conformación de hélice 3_1 y son denominadas “bandas de regularidad”. Se ha descrito que las bandas de regularidad responden a secciones de la cadena con estructura helicoidal con diferente longitud [15] y por tanto proporcionan información sobre el grado de orden conformacional presente en el iPP.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

Una relación detallada de las bandas que aparecen en los espectros IR y Raman del iPP así como su asignación se presentan en el Apéndice A.

4.3.1 Estudio mediante Microespectroscopia IR

En la Figura 4.2 se presenta, como imagen representativa de las muestras que se estudiaron por microespectroscopia IR, la imagen óptica de la muestra con matriz de iPP y un contenido en peso de MWCNTs del 0.1%. En ella se observa el cuello de deformación, que marca la frontera entre la parte de la muestra que ha sufrido estiramiento y la que no, producido por el proceso de deformación uniaxial a que fueron sometidas las muestras. La línea roja representa la línea a lo largo de la que se adquirieron los espectros.

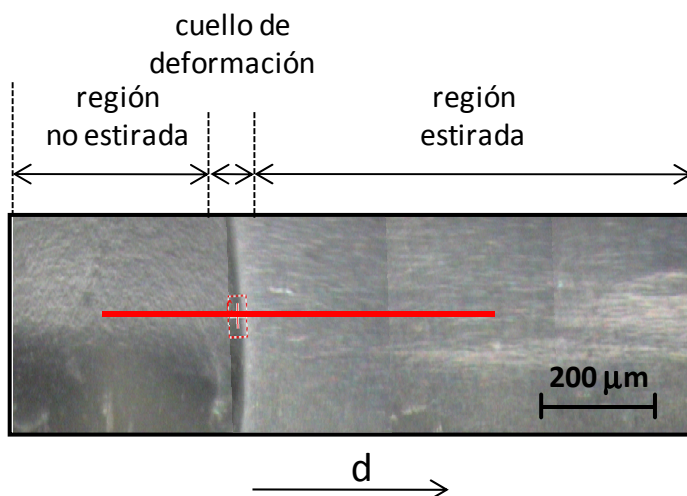


Figura 4.2 Imagen de microscopía óptica de la muestra estirada correspondiente al nanocompuesto con matriz de iPP y 0.1% en peso de MWCNTs estudiada por microespectroscopia IR. La línea roja representa la línea a lo largo de la cual se recogieron los espectros.

Para el estudio de la orientación de los materiales con matriz de iPP se seleccionaron las bandas que aparecen a 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} . Las dos primeras bandas aparecen como resultado de la combinación de diferentes

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

modos de vibración y poseen contribuciones de los modos CH_3 *rocking*, del *stretching* C-C y *bending* CH, aunque en diferente proporción [16, 17]. Por tanto, poseen cierta contribución de modos de vibración en el eje de las cadenas de

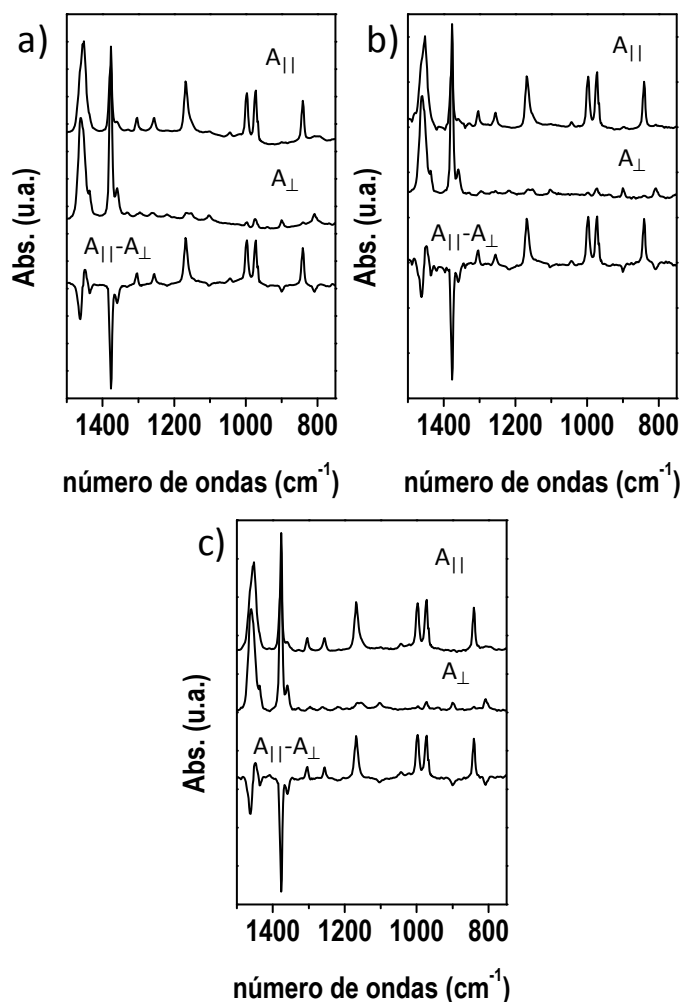


Figura 4.3 Espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y espectros diferencia, $A_{||} - A_{\perp}$, en la posición $d=400\mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de iPP con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%. Condiciones: Objetivo: 15 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

iPP y presentan dicroísmo paralelo, esto es, la razón dicroica, $D = A_{||}/A_{\perp}$, es siempre mayor o igual a la unidad. La banda a 1377 cm^{-1} se atribuye al modo *bending* de los grupos metilo y por tanto la vibración se sitúa fuera del eje de la cadena presentando dicroísmo perpendicular ($D \leq 1$). En la Figura 4.3 se representan los espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado en un punto en que las muestras se encuentran estiradas ($d=400\mu\text{m}$), para cada una de las muestras estudiadas. Además, con la intención de resaltar el dicroísmo de cada una de las bandas utilizadas, se presenta el espectro diferencia, $A_{||}-A_{\perp}$, en el mismo punto espacial, de forma que las bandas con dicroísmo paralelo son positivas ($D \geq 1 \Rightarrow A_{||} \geq A_{\perp}$) mientras que las bandas con dicroísmo perpendicular son negativas ($D \leq 1 \Rightarrow A_{||} \leq A_{\perp}$).

En la Figura 4.4 se representan los valores obtenidos para la razón dicroica en función de la posición, d , obtenidos para cada muestra y para cada una de las bandas seleccionadas para el estudio de la orientación.

Para las tres bandas estudiadas, D adoptó un valor igual a 1 en la parte no estirada de las muestras ($d < 250\text{ }\mu\text{m}$) indicando que en esta zona no existe una orientación preferencial de las cadenas poliméricas. En la zona correspondiente al cuello de deformación ($d = 250\text{ }\mu\text{m}$) se produjo un aumento de la razón dicroica para las bandas con dicroísmo paralelo (973 cm^{-1} y 998 cm^{-1}) así como una disminución del valor de D para la banda con dicroísmo perpendicular (1377 cm^{-1}), alcanzando unos valores constantes para la razón dicroica de todas las bandas en la región estirada de las muestras ($d > 250\text{ }\mu\text{m}$). Este hecho puso de manifiesto que el proceso de deformación uniaxial a que fueron sometidas las muestras produjo en todos los casos el alineamiento preferencial de las cadenas de iPP en la dirección en que se aplicó la deformación [18]. Es interesante

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

destacar que, para las tres muestras estudiadas, los valores de dicroísmo alcanzados en la región estirada fueron muy similares, lo que parece indicar que los nanotubos no modificaron el proceso de orientación de las cadenas poliméricas en las condiciones en que se produjo la deformación de los materiales.

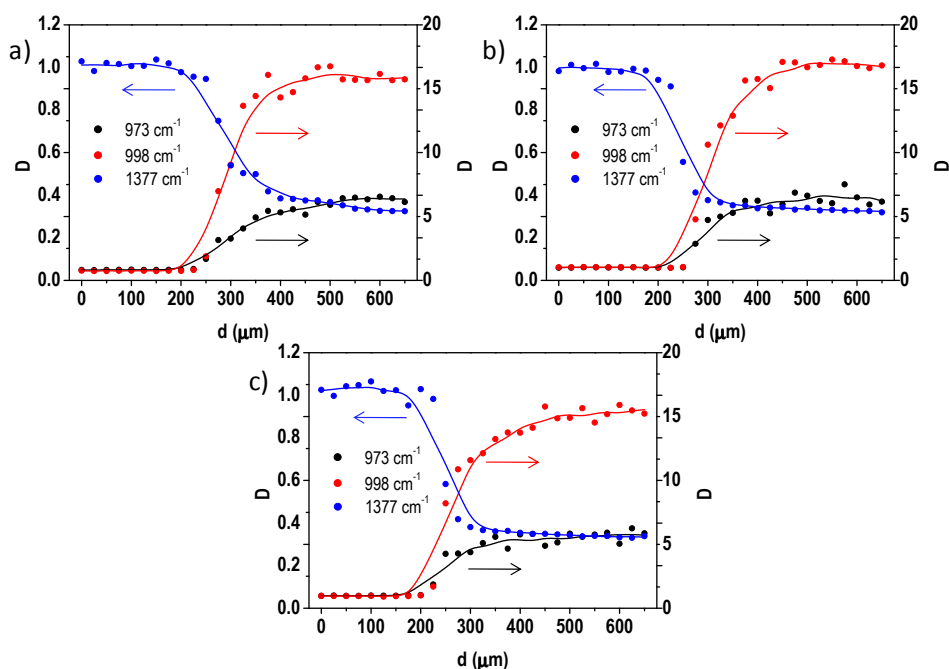


Figura 4.4 Razón dicroica en función de la posición para las bandas a 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} para los nanocompuestos con matriz de iPP con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%.

Por otro lado, para el estudio de los cambios conformacionales que se produjeron durante la deformación de los nanocompuestos, se utilizaron los espectros de factor estructural, calculados a partir de los espectros polarizados de acuerdo a la ecuación 4.1. En la Figura 4.5 se representan los espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

estirado así como los espectros de factor estructural, A_0 , calculados a partir de los mismos, para cada una de las muestras estudiadas, en la posición $d=400\text{ }\mu\text{m}$.

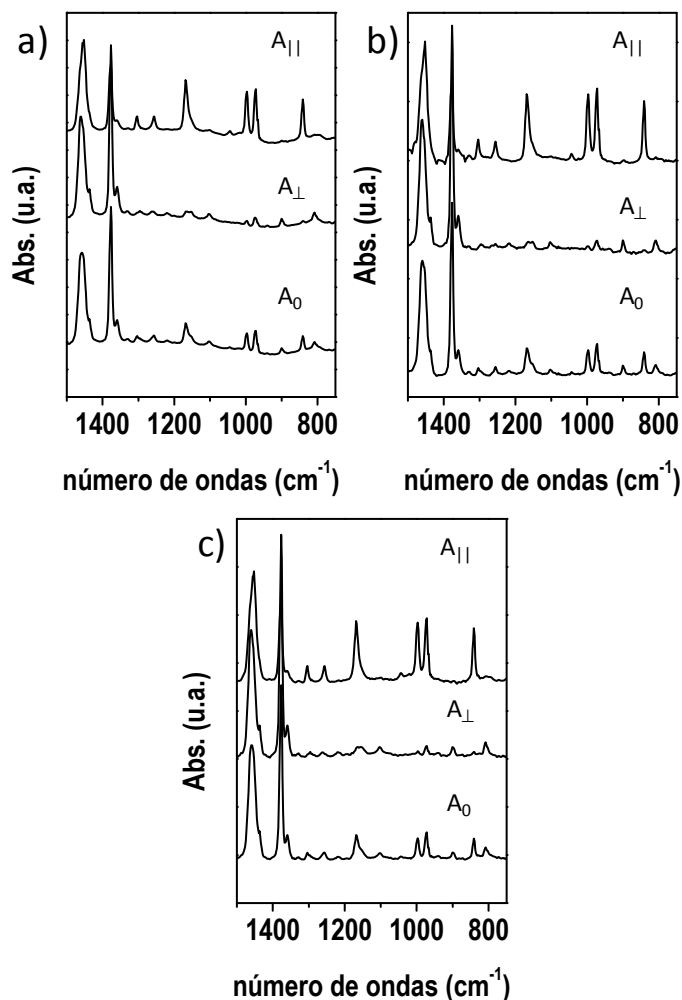


Figura 4.5 Espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y de factor estructural, A_0 , en la posición $d=400\mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de iPP con un porcentaje de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%. Condiciones: Objetivo: 15 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

Para el estudio de la conformación que adoptaron las muestras se seleccionaron las bandas que aparecen a 809 cm^{-1} , 841 cm^{-1} y 973 cm^{-1} . La banda a 809 cm^{-1} posee contribuciones de modos *rocking* CH_2 , del *stretching* C-CH_3 y del modo *stretching* C-C , la banda a 841 cm^{-1} posee contribuciones de los modos *rocking* CH_3 y del *stretching* C-C , mientras que la banda a 973 cm^{-1} es combinación de los modos *bending* CH_3 y *stretching* C-C [16, 17]. Las dos primeras bandas, 809 cm^{-1} y 841 cm^{-1} , son puramente bandas de regularidad, esto es, aparecen en el espectro sólo como resultado de partes de la cadena que poseen una estructura helicoidal. Sin embargo, responden a secciones con diferente longitud de las hélices. Mientras la banda a 809 cm^{-1} responde a longitudes de hélice con más de 15 unidades monoméricas, la banda a 841 cm^{-1} tiene en cuenta secciones helicoidales más cortas, de 10 monómeros [15]. Por otro lado, aunque la banda a 973 cm^{-1} presenta cierta contribución de secciones helicoidales cortas, de 4 unidades monoméricas [15], posee también una fuerte contribución de conformaciones irregulares [19], por lo que no se la considera una verdadera banda de regularidad. Así, la razón entre las bandas a 809 cm^{-1} y 973 cm^{-1} se puede utilizar para evaluar el ordenamiento conformacional en forma helicoidal. Por otro lado, la razón entre las bandas a 809 cm^{-1} y a 841 cm^{-1} permite evaluar la relación entre porciones largas y cortas de las cadenas de iPP que adoptan una conformación de hélice 3_1 .

En la Figura 4.6 se presenta la razón entre las absorbancias de las bandas que aparecen a 809 cm^{-1} y 973 cm^{-1} y de las bandas a 809 cm^{-1} y 841 cm^{-1} en función de la posición, d , para cada una de las muestras estudiadas.

En las tres muestras estudiadas se observó un aumento de las relaciones entre las bandas analizadas lo que reveló que el proceso de deformación produjo un aumento importante de la conformación helicoidal en la zona estirada así como un incremento en la contribución correspondiente a secuencias largas

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

helicoidales respecto a las secuencias más cortas. En todos los casos, este aumento fue algo mayor para la muestra con un 0% de MWCNTs, lo que podría indicar que la presencia de MWCNTs en la matriz provocara un ligero impedimento en el reordenamiento conformacional de las cadenas poliméricas durante la deformación de los materiales.

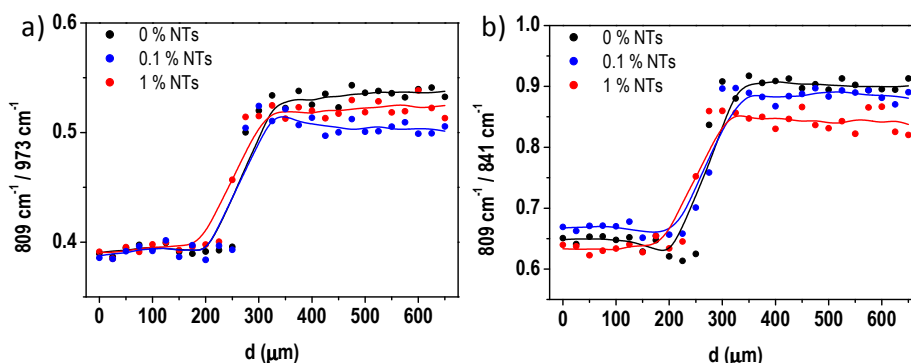


Figura 4.6 a) Razón entre las absorbancias de las bandas a 809 cm^{-1} y 973 cm^{-1} y b) de las bandas a 809 cm^{-1} y 841 cm^{-1} en función de la posición para los nanocompuestos con matriz de iPP.

4.3.2 Estudio mediante Microespectroscopia Raman

En la Figura 4.7 se presenta, como imagen representativa de las muestras que se estudiaron por microespectroscopia Raman, la imagen óptica de la muestra con matriz de iPP y un contenido en peso de MWCNTs del 0.1%. La línea roja representa la línea a lo largo de la que se adquirieron los espectros.

El estudio de la orientación se llevó a cabo mediante el cálculo de la razón de despolarización en cada uno de los puntos a partir de los espectros polarizados. En la Figura 4.8 se presentan los espectros polarizados* $z(yx)-z$ y $z(yy)-z$,

* La notación A(BC)D denota por orden las direcciones de iluminación, del polarizador, del analizador y de detección.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

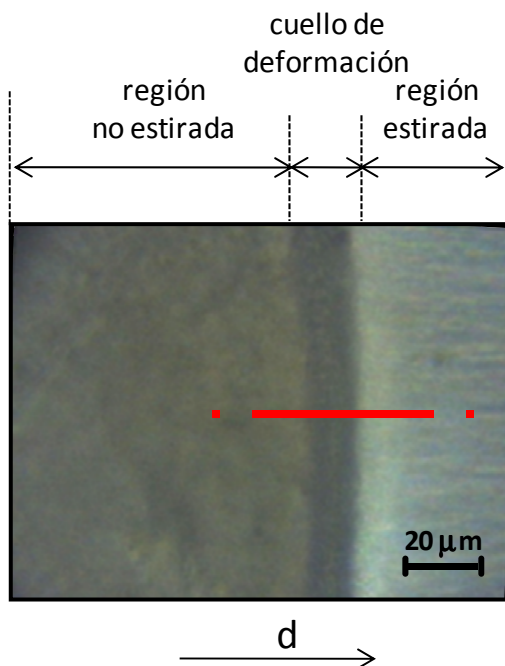


Figura 4.7 Imagen de microscopía óptica de la muestra estirada correspondiente al nanocompuestos con matriz de iPP y 0.1% en peso de MWCNTs estudiada por microespectroscopia Raman. La línea roja representa la línea a lo largo de la cual se recogieron los espectros.

obtenidos cuando las direcciones de los ejes ópticos de polarizador y analizador son perpendiculares y paralelas, respectivamente, en un punto en que las muestras se encuentran estiradas ($d = 70 \mu\text{m}$). El primero de los espectros responde al elemento y_x del tensor de polarizabilidad, mientras que el segundo se debe a la dispersión de la luz por el elemento y_y . Asimismo, se representan los espectros obtenidos con una polarización de iluminación circular que fueron los que se emplearon para el análisis conformacional.

A la vista de los espectros de la Figura 4.8, cabe destacar que el carácter resonante de la dispersión Raman por parte de los MWCNTs provoca que la intensidad de las bandas asociadas a los modos de vibración de los nanotubos

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

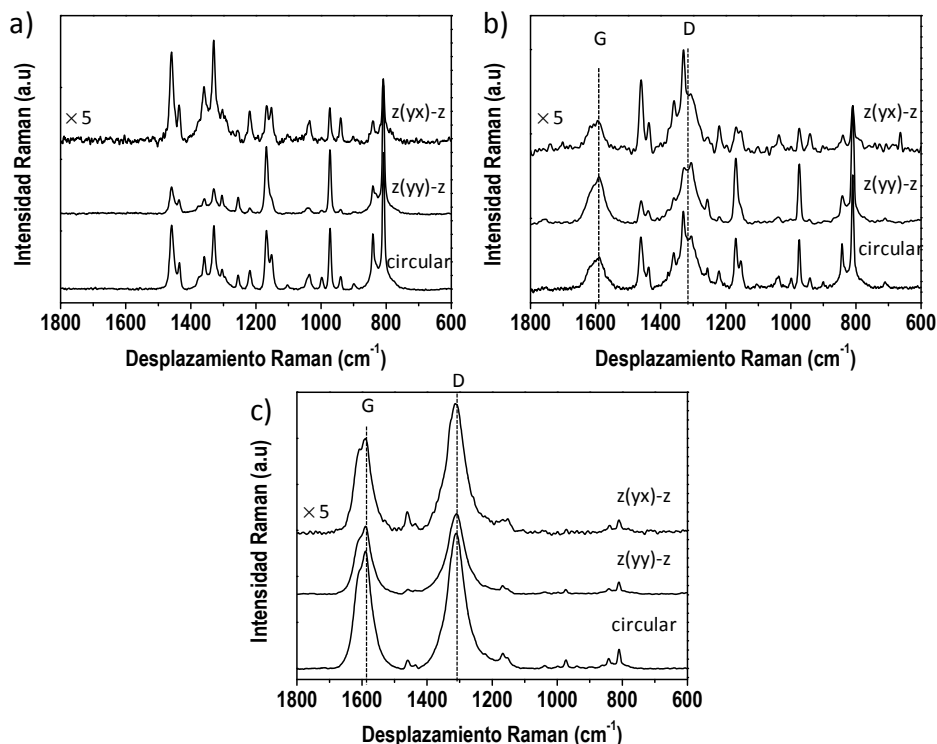


Figura 4.8 Espectros polarizados $z(yx)-z$ (polarizador y analizador perpendiculares), $z(yy)-z$ (polarizador y analizador paralelos) y con polarización circular en la posición $d = 70 \mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de iPP con concentraciones de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1 % y c) 1%. Las líneas discontinuas marcan la posición de las bandas características de los MWCNTs: banda D (1310 cm^{-1}) y banda G (1585 cm^{-1}). Condiciones: $\lambda_{\text{LÁSER}} = 785 \text{ nm}$; Objetivo: 50X, $\text{NA} = 0.75$; Potencia: 1.6mW; Número de acumulaciones: 25.

sea considerablemente superior a la de las bandas correspondientes al polímero cuando la concentración de nanotubos fue del 1 % y que, de la misma forma, con una concentración de tan sólo el 0.1 % las bandas de los MWCNTs sean claramente visibles.

Para el estudio de la orientación de los nanocompuestos con matriz de iPP se seleccionaron las bandas que aparecen a 809 cm^{-1} y a 1167 cm^{-1} . La primera de ellas posee contribuciones de modos *rocking* CH_2 y CH_3 y del modo *stretching* C-C

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

mientras que la segunda es debida a modos *stretching* C-C y modos *rocking* CH₃ [16, 17]. Por otro lado, en el caso de los MWCNTs se utilizó la denominada banda G, que aparece a 1585 cm⁻¹, debida a modos de elongación tangencial del enlace C-C de los MWCNTs [20]. Esta banda es muy sensible a la orientación de la polarización de la luz incidente con respecto al eje del nanotubo [21], por lo que ha sido comúnmente empleada para caracterizar la orientación de nanotubos en nanocompuestos poliméricos [22-24].

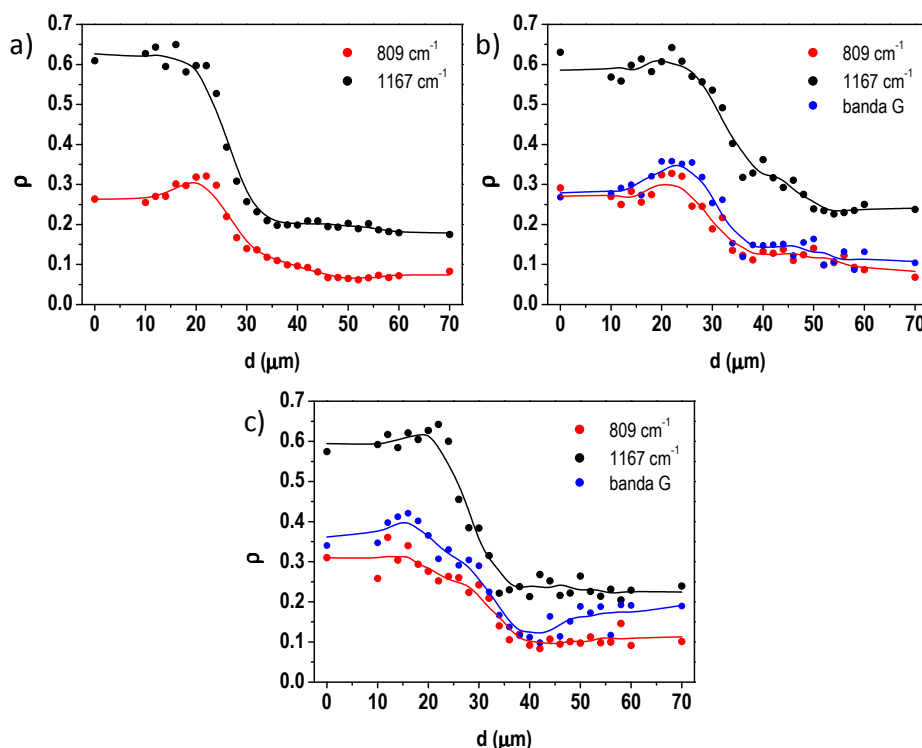


Figura 4.9 Razón de despolarización en función de la posición para las bandas a 809 cm⁻¹, 1167 cm⁻¹ y para la banda G para los nanocompuestos con matriz de iPP con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%.

La razón de despolarización, ρ , (Fig. 4.9) disminuyó en la zona en que las muestras se encuentran estiradas ($d > 40$ μm) con respecto al valor que adoptó

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

en la zona no estirada ($d < 20 \mu\text{m}$) para las bandas asociadas a la matriz (809cm^{-1} y 1167 cm^{-1}) indicando que durante el proceso de deformación se produjo la orientación preferencial de las cadenas poliméricas en la dirección en que se aplicó la deformación. Asimismo, la razón de despolarización sufrió un comportamiento similar para la banda G, correspondiente a los MWCNTs, poniendo de manifiesto que la deformación de los materiales compuestos provocó también la orientación preferencial de los MWCNTs en la dirección de estirado. La orientación de los nanotubos en la dirección de estirado se atribuyó a un movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas y los nanotubos de

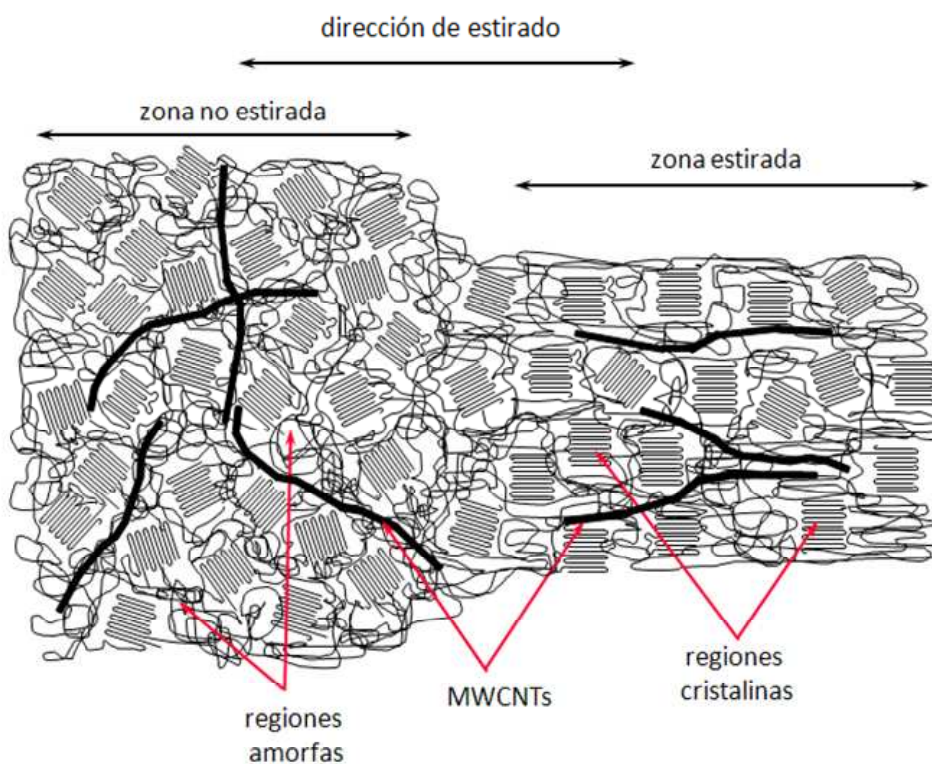


Figura 4.10 Representación esquemática del proceso de orientación de los MWCNTs en la dirección de estirado mediante un movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas y los nanotubos.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

forma que estos últimos se ven forzados a seguir la orientación que experimentan las cadenas poliméricas, de forma análoga a la orientación que sufren los dominios cristalinos (Figura 4.10).

La orientación de nanotubos en matrices de iPP se ha comprobado en fibras producidas por hilado desde el fundido utilizando difracción de rayos X y espectroscopia Raman [25], así como por microscopía de transmisión de electrones [26, 27]. También se ha descrito la orientación de MWCNTs en láminas extruidas y orientadas mediante técnicas microscópicas [28]. Sin embargo, la orientación de nanotubos en procesos que se produzcan en estado sólido no ha sido descrita anteriormente en nanocompuestos con matriz de iPP.

Por otro lado, para el estudio conformacional se empleó la relación entre las bandas que aparecen a 809 cm^{-1} y 841 cm^{-1} , así como la relación entre las bandas a 1167 cm^{-1} y 1151 cm^{-1} . La banda a 809 cm^{-1} posee contribuciones de modos *rocking* CH_2 y *stretching* de los enlaces C-C y la banda a 841 cm^{-1} posee contribuciones de modos *rocking* CH_3 y *stretching* de los enlaces C-C [16, 17]. La primera de ellas se asocia con segmentos largos de las cadenas en conformación de hélice 3_1 mientras que la segunda posee contribuciones tanto de secciones cortas de las cadenas de iPP en conformación helicoidal como de secciones con conformaciones irregulares [18-20]. Por otro lado, la banda a 1167 cm^{-1} se atribuye a modos *stretching* C-C y modos *rocking* CH_3 mientras que la banda a 1151 cm^{-1} es debida a modos *stretching* C- CH_3 y a modos *bending* CH [16, 17]. Además, la primera de ellas desaparece completamente en el fundido, por lo que se asocia a conformaciones helicoidales largas de la cadena mientras que la segunda de ellas permanece en el fundido estando relacionada con conformaciones irregulares o secciones cortas de la cadena en conformación de hélice 3_1 [29, 30]. Asimismo se estudió la anchura a media altura (FWHM) de la banda a 809 cm^{-1} puesto que la anchura de dicha banda ha sido relacionada con

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

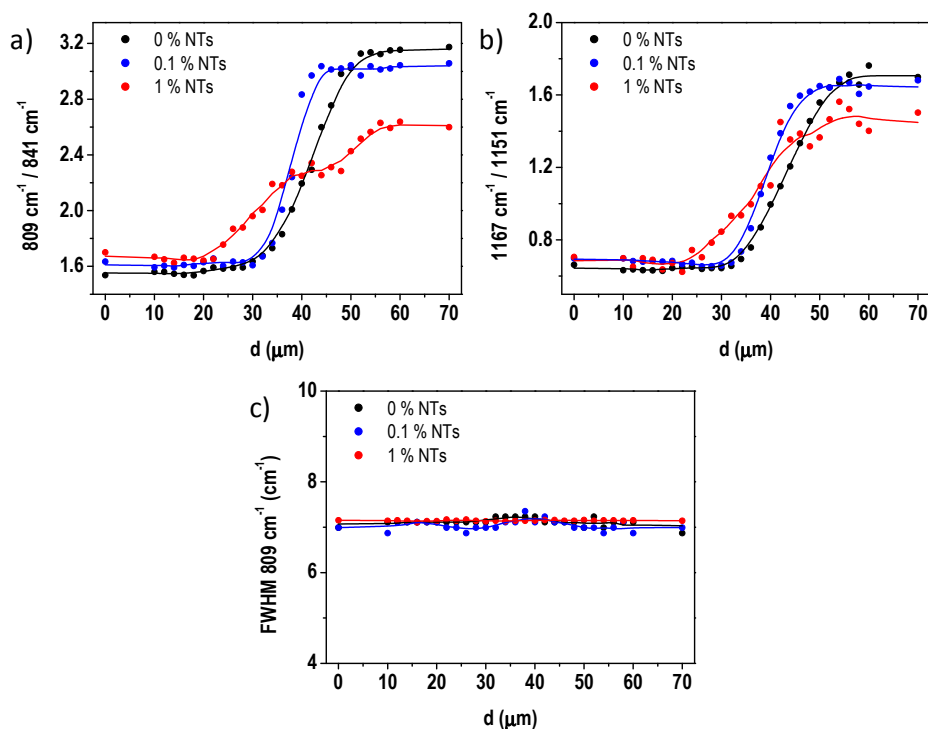


Figura 4.11 a) Razón entre las intensidades de las bandas a 809 cm⁻¹ y 841 cm⁻¹; (b) razón entre las intensidades de las bandas a 1167 cm⁻¹ y 1151 cm⁻¹ y c) anchura a media altura de la banda a 809 cm⁻¹ en función de la posición para los nanocompuestos con matriz de iPP.

la cristalinidad del iPP [29, 31]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.11.

El análisis de los resultados indicó, de la misma forma que la microespectroscopia IR, pero en este caso con una mayor resolución espacial, un aumento de la estructura helicoidal de las cadenas de iPP por efecto de la deformación a que fueron sometidas las muestras, observándose un incremento tanto de la razón entre las bandas a 809 cm⁻¹ y 841 cm⁻¹ como entre las bandas a 1167 cm⁻¹ y 1151 cm⁻¹ en la zona estirada de las muestras (d > 40 μm) (Figura 4.11a y b). Aunque dicho aumento se produjo para todas las muestras, el

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

incremento de la conformación de hélice 3_1 fue menor para los materiales con MWCNTs, lo que podría estar relacionado con el hecho de que los nanotubos supusieran cierto impedimento para la reordenación conformacional del iPP. Por otro lado, el análisis de la FWHM de la banda a 809 cm^{-1} (Figura 4.11c), que se mantuvo constante, puso de manifiesto que el reordenamiento conformacional debido a la deformación aplicada no estuvo acompañado de un aumento de la cristalinidad de la matriz. Además, la anchura a media altura de la banda a 809 cm^{-1} fue igual en la zona no estirada para las tres muestras indicando que las muestras poseen una cristalinidad similar. Este hecho fue confirmado por difracción de rayos X (Figura 4.12) y la cristalinidad estimada a partir de los difractogramas fue para las tres muestras alrededor del 51 %.

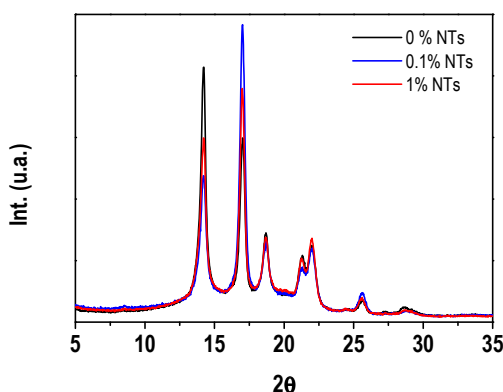


Figura 4.12 Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos con matriz de iPP antes de someterse a deformación.

4.4 DEFORMACIÓN Y ORIENTACIÓN EN NANOCOMPUESTOS CON MATRIZ DE PET

Conformacionalmente, el PET presenta cuatro conformémeros distintos (Fig. 4.13a): conformaciones *trans-gauche* respecto a los enlaces O-CH₂ y CH₂-O (t y g), conformación *trans-gauche* respecto al enlace CH₂-CH₂ (T y G) y conformaciones *cis-trans* de los grupos éster con respecto al anillo bencénico (T_B y G_B) [32]. La estructura cristalina está compuesta de cadenas que adoptan una conformación de cadena extendida (Fig. 4.13b), esto es, todo *trans*, tTtT_B [33], mientras que en las regiones amorfas coexisten todas las conformaciones posibles.

Históricamente, la interpretación de los espectros vibracionales de PET se ha realizado utilizando un modelo de dos fases, una fase cristalina y una fase amorfa. Sin embargo, se ha descrito que este modelo no es el más adecuado a la hora de interpretar las propiedades del PET, siendo más preciso el empleo de un modelo que conste de tres fases [34], que incluya, además de las fases puramente cristalina y amorfa, una fase amorfa intermedia que posea cierto grado de orden. A partir de medidas de FTIR y difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) se ha propuesto dicho modelo estructural de tres fases para PET identificando, además, las estructuras conformacionales que adoptan las cadenas poliméricas en cada una de ellas: la fase cristalina, formada por conformaciones de la cadena todo *trans*, la fase amorfa intermedia, en que sólo los segmentos etilénicos adoptan la conformación *trans* y la fase amorfa pura constituida por conformémeros *gauche* de la parte etilénica [35].

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

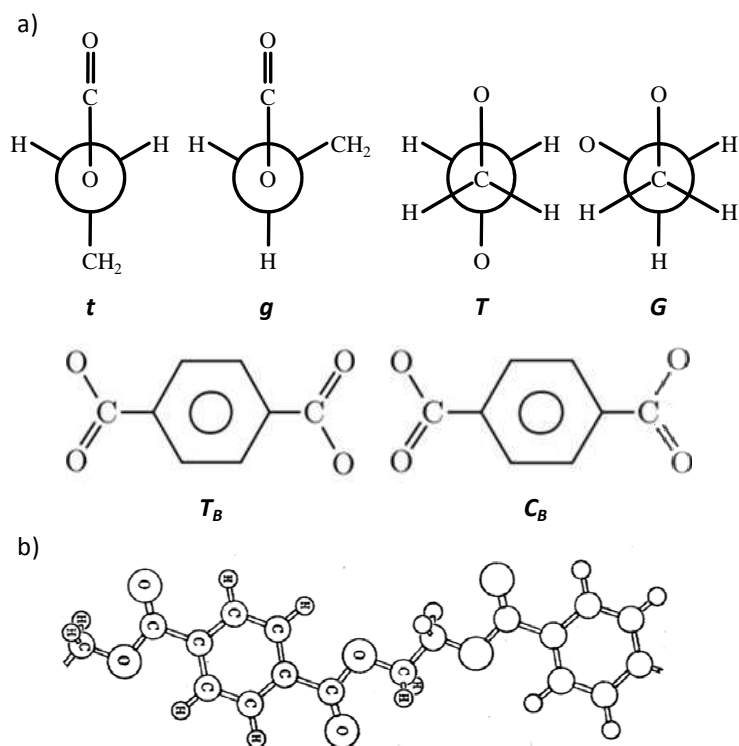


Figura 4.13 a) Conformeros de la cadena de PET: *trans-gauche* respecto a los enlaces O-CH₂ y CH₂-O (*t* y *g*), *trans-gauche* respecto al enlace CH₂-CH₂ (*T* y *G*) y *cis-trans* de los grupos éster con respecto al anillo bencénico (*T_B* y *C_B*); b) Conformación todo *trans* (*tTtTB*).

Desde un punto de vista espectroscópico es posible usar una “base espectral”, que tiene su origen en el modelo estructural mencionado anteriormente, y que permite describir la distribución conformacional del sistema. Dicha base, propuesta por Cole *et al.* [36] posee tres elementos que se denotan como G, TC y TX. El espectro base G se asigna a unidades de la cadena polimérica que poseen la parte etilénica en conformación *gauche* (xGx) y representa la parte amorfa pura, el espectro TC representa la conformación de cadena extendida (tTtTB), propia de la fase cristalina, y, por último, el espectro base TX se corresponde con un estado intermedio en que la parte etilénica de la cadena adopta la conformación *trans*, como en TC, pero el resto de la cadena

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

permanece desordenado, como en G (xTx), y representa la fase amorfa intermedia.

Una relación de las bandas que aparecen en los espectros IR y Raman del PET así como su asignación se presentan en el Apéndice A.

4.4.1 Estudio mediante Microespectroscopia IR

En la Figura 4.14 se presenta, como imagen representativa de las muestras que se estudiaron por microespectroscopia IR, la imagen óptica de la muestra con matriz de PET y un contenido en peso de MWCNTs del 0.1%. En ella se observa el cuello de deformación, que marca la frontera entre la parte de la muestra que ha sufrido estiramiento y la que no, producido por el proceso de deformación uniaxial a que fueron sometidas las muestras. La línea roja representa la línea a lo largo de la que se adquirieron los espectros.

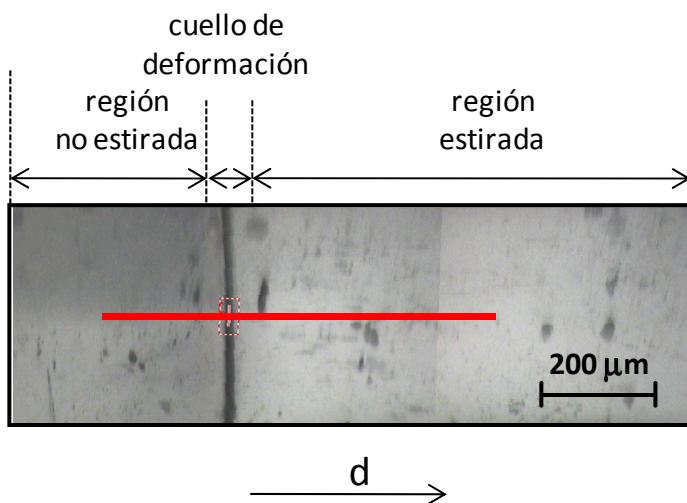


Figura 4.14 Imagen de microscopía óptica de la muestra estirada correspondiente al nanocompuesto con matriz de PET y 0.1% en peso de MWCNTs estudiada por microespectroscopia IR. La línea roja representa la línea a lo largo de la cual se recogieron los espectros.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

Para el estudio de la orientación de los nanocompuestos con matriz de PET se seleccionaron las bandas que aparecen a 872 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} . La primera de ellas se debe a la deformación fuera del plano de los

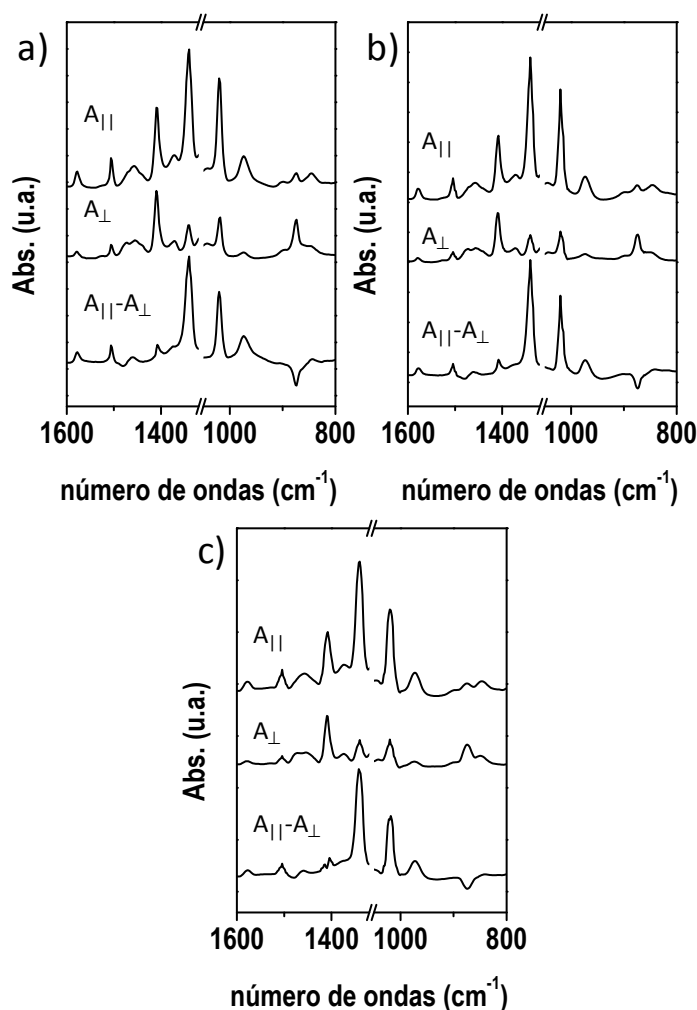


Figura 4.15 Espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y espectros diferencia, $A_{||}-A_{\perp}$, en la posición $d=400\mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%. Condiciones: Objetivo: 15 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

CH₂ del anillo bencénico y el dipolo asociado a esta vibración se sitúa perpendicularmente al eje de la cadena polimérica, por lo que presenta dicroísmo perpendicular, esto es, la razón dicroica, D, toma para esta banda valores menores o iguales a la unidad. La banda a 1340 cm⁻¹ se atribuye a un modo *wagging* de los CH₂ de la parte etilénica de la cadena mientras que las bandas a 1505 cm⁻¹ y 1578 cm⁻¹ se corresponden con modos de deformación del anillo bencénico [37-39]. Estas tres bandas presentan dicroísmo paralelo.

En la Figura 4.15 se representan los espectros polarizados en las direcciones paralela, A_{||}, y perpendicular, A_⊥, a la dirección de estirado en un punto en que las muestras se encuentran estiradas, para cada una de las muestras estudiadas (d=400 μm). Asimismo, con la intención de resaltar el dicroísmo de cada una de las bandas utilizadas, se presenta el espectro diferencia, A_{||}-A_⊥, en el mismo punto espacial, de forma que las bandas con dicroísmo paralelo son positivas mientras que las bandas con dicroísmo perpendicular son negativas

Los valores obtenidos para la razón dicroica en función de la posición, d, para cada muestra y para cada una de las bandas seleccionadas para el estudio de la orientación se representan en la Figura 4.16.

Para todas las bandas, D tomó un valor igual a 1 en la región no estirada de las muestras (d < 250 μm) indicando que en esta zona no existe una orientación preferencial de las cadenas poliméricas. La razón dicroica aumentó en la zona adyacente al cuello de deformación (d = 250 μm) para las tres bandas con dicroísmo paralelo (1340 cm⁻¹, 1505 cm⁻¹ y 1578 cm⁻¹) y disminuyó para la que presenta dicroísmo perpendicular (872 cm⁻¹) alcanzando unos valores constantes en la zona estirada (d > 250 μm). Teniendo en cuenta la diferente naturaleza de las bandas estudiadas, los datos obtenidos pusieron de manifiesto la orientación

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

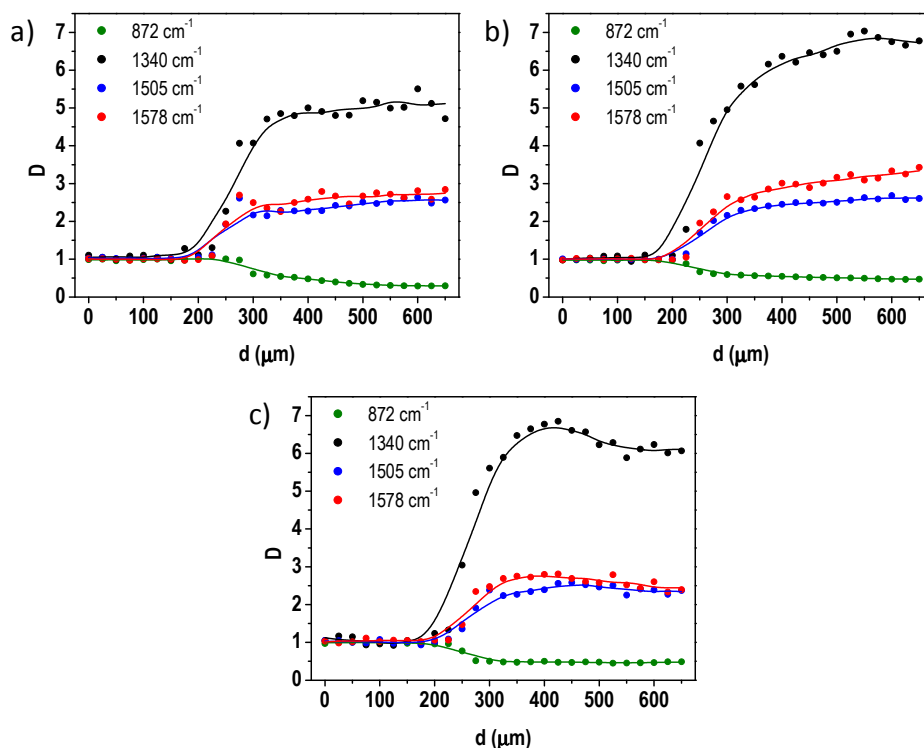


Figura 4.16 Razón dicróica en función de la posición para las bandas a 872 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%.

preferencial tanto de las porciones etilénicas como de los segmentos tereftaloilo de las cadenas de PET en la dirección en que se produjo la deformación.

El estudio conformacional de las muestras se realizó mediante el análisis de los espectros de factor estructural, calculados a partir de los espectros polarizados de acuerdo a la ecuación 4.1. En la Figura 4.17 se representan los espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado así como los espectros de factor estructural, A_0 , calculados a partir de los mismos, para cada una de las muestras estudiadas.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

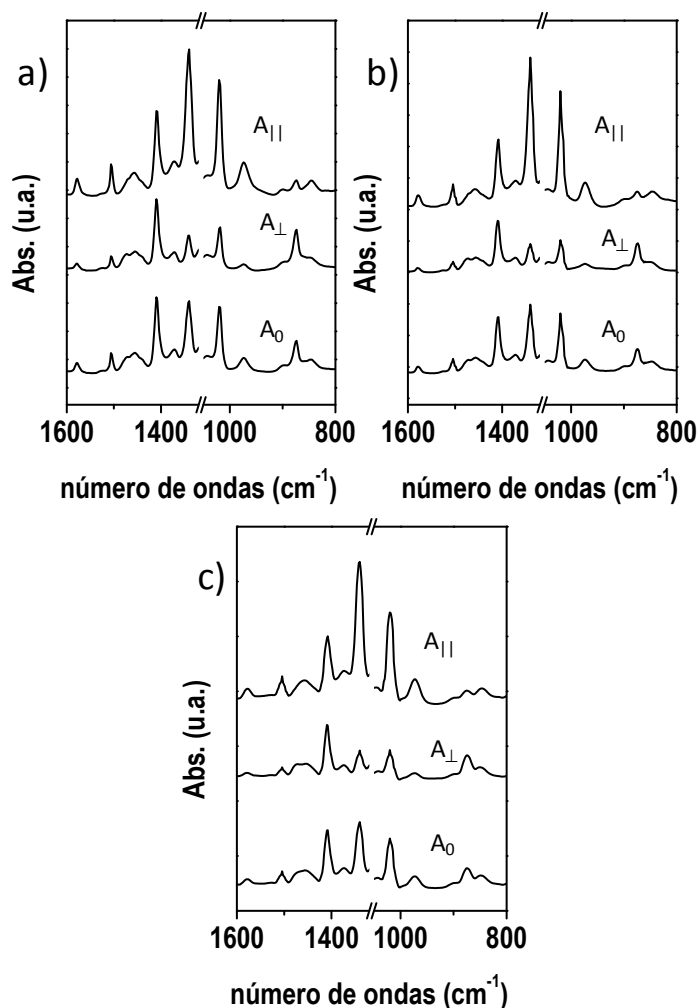


Figura 4.17 Espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y espectros de factor estructural, A_0 , en la posición $d=400\ \mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%. Condiciones: Objetivo: 15 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

Para el estudio conformacional de las muestras se utilizaron las bandas a 1340 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} . Ambas son debidas a modos *wagging* de los CH_2 de los segmentos etilénicos del PET, sin embargo, la primera de ellas está relacionada

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

con las conformaciones TX y TC mientras que la segunda es debida únicamente a las secciones de las cadenas poliméricas en conformación G. Por tanto, la razón entre la absorbancia de dichas bandas se puede utilizar para la evaluación de la relación entre las conformaciones *trans* y *gauche* que adoptan las secciones etilénicas de las cadenas de PET. Asimismo se estudió la anchura a media altura del primer armónico del modo *stretching* C=O (3430 cm^{-1}), relacionada con la cristalinidad desarrollada por el PET [40]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.18.

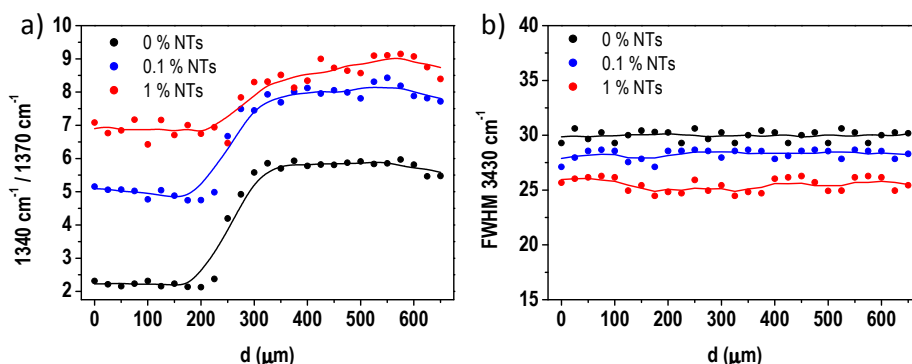


Figura 4.18 a) Razón entre la absorbancia de las bandas a 1340 cm^{-1} (conformaciones TX y TC) y a 1370 cm^{-1} (conformación G) y b) anchura a mitad de altura (FWHM) para la banda a 3430 cm^{-1} en función de la posición para los nanocompuestos con matriz de PET.

En todos los casos se observó un aumento de la relación entre las absorbancias de las bandas a 1340 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} a través del cuello de deformación (Figura 4.18a), poniendo de manifiesto que la deformación de los materiales produjo un aumento de la conformación *trans* de los segmentos etilénicos en detrimento de la conformación *gauche* [41]. Por otro lado, los valores que tomó la razón $1340\text{ cm}^{-1}/1370\text{ cm}^{-1}$ en la zona no estirada de las muestras ($d < 250\text{ }\mu\text{m}$) fue mayor para las muestras con MWCNTs y, a su vez, mayor para la muestra con mayor contenido de nanotubos. Este hecho se

atribuyó a la mayor cristalinidad que presentaron estas muestras tras el moldeo por compresión debido al efecto nucleante que ejercen los NTs (Capítulo 3; Apartado 3.4.2), puesto que en la fase cristalina las parte etilénica de las cadenas se encuentran en conformación *trans*. La mayor cristalinidad exhibida por las muestras con NTs frente a la muestra de PET fue confirmada mediante difracción de rayos X (Figura 4.19). A partir de los difractogramas obtenidos se estimó el grado de cristalinidad de cada una de las muestras encontrando valores del 13%, 16% y 21% para las muestras con un contenido de MWCNTs de 0%, 0.1% y 1%, respectivamente.

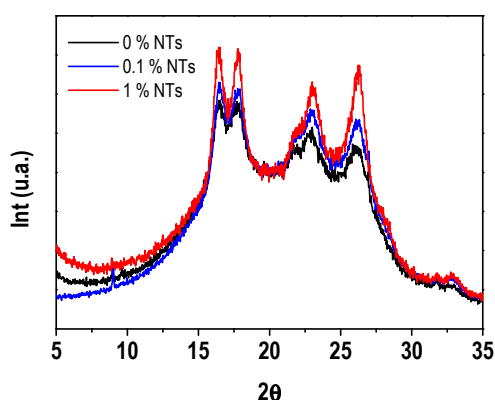


Figura 4.19 Difractogramas correspondientes a los nanocompuestos con matriz de PET antes de someterse a deformación.

El valor alcanzado por la razón entre las bandas a 1340 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} en la zona estirada para los materiales con nanotubos fue significativamente mayor que para la muestra con una concentración del 0 % indicando una mayor presencia de la conformación *trans* del segmento etilénico de las cadenas de PET. Sin embargo, puesto que la anchura a media altura del primer armónico del carbonilo entre las zonas estiradas y no estiradas permaneció constante (Fig.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

4.18b), los cambios conformacionales observados no estuvieron acompañados de un aumento en la cristalinidad relativa de la matriz en ninguna de las muestras. Además, la menor anchura observada para esta banda para las muestras con nanotubos, reflejó, de nuevo, la mayor cristalinidad que presentaron las muestras con MWCNTs tras el moldeo por compresión.

Se ha descrito que el valor que adopta la anchura a media altura de la banda a 3430 cm^{-1} es de alrededor de 20 cm^{-1} para muestras altamente cristalinas y de alrededor de 30 cm^{-1} para muestras amorfas [40]. Sin embargo, para el PET utilizado en este estudio, mediante la preparación de una serie de muestras con diferentes tratamientos térmicos, se encontraron variaciones entre 45 cm^{-1} para una muestra enfriada rápidamente desde el fundido mediante su inmersión en nitrógeno líquido y con una cristalinidad estimada por DSC del 9 % y un valor de 25 cm^{-1} para una muestra cristalizada desde el fundido a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una cristalinidad estimada por DSC del 33%.

Un estudio conformacional más detallado se llevó a cabo mediante el análisis de la región espectral entre 1420 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} . La banda ancha que aparece en esta región está compuesta por picos centrados a 1440 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} y 1476 cm^{-1} [40]. Todos ellos son resultado de modos *bending* de los CH_2 de los segmentos etilénicos del PET y representan la totalidad de estos modos de vibración, pero los picos a 1440 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} tienen en cuenta la conformación G, los picos a 1461 cm^{-1} y 1476 cm^{-1} son debidos a la conformación TX y el pico a 1471 cm^{-1} aparece como resultado de la conformación de cadena extendida, esto es, TC. Por tanto, deconvolucionando esta región espectral, se puede calcular el porcentaje de cada una de las estructuras conformacionales como la razón entre el área de los picos asociados a cada una de las estructuras y el área total de la banda. En la Figura 4.20 se representa la deconvolución realizada de esta región espectral para las muestras

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

estudiadas en un punto de la zona estirada de las mismas ($d=400\text{ }\mu\text{m}$). Para la deconvolución se utilizaron curvas gaussianas y una línea base recta. Por claridad, se han excluido en esta figura las contribuciones provenientes de las bandas a 1410 cm^{-1} y a 1505 cm^{-1} , aunque sí se tuvieron en cuenta en el proceso de deconvolución.

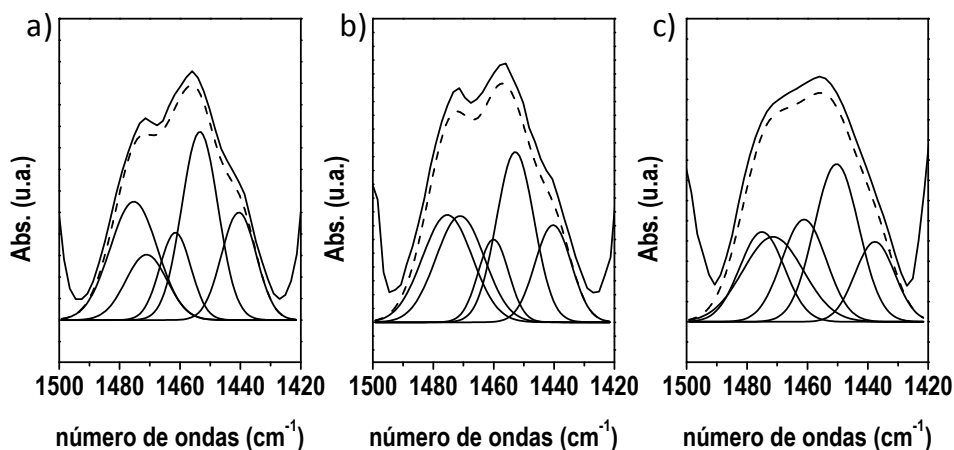


Figura 4.20 Deconvolución de la región espectral correspondiente a los modos de vibración *bending* de los CH_2 de la parte etilénica del PET en la posición $d=400\text{ }\mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%. La línea discontinua representa el resultado de la deconvolución.

Los porcentajes de cada una de las estructuras conformacionales, calculados a partir de la deconvolución de la región espectral correspondiente a los modos *bending* de los CH_2 , en función de la posición para cada una de las muestras estudiadas se representan en la Figura 4.21.

En todos los casos se observó un aumento de la conformación TX (fase amorfa intermedia) en detrimento de la G (fase amorfa pura) a través del cuello de deformación ($d=250\text{ }\mu\text{m}$) [42], mientras que la conformación de cadena extendida, TC, propia de la fase cristalina del PET, permaneció constante

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

poniendo de manifiesto que el proceso de deformación, en las condiciones a que se realizó, no produjo un aumento de la cristalinidad, en concordancia con los resultados obtenidos para la anchura a media altura de la banda a 3430 cm^{-1} . Además, en la zona no estirada ($d < 250\text{ }\mu\text{m}$) los porcentajes de conformación TC fueron significativamente mayores para las muestras con MWCNTs que para el PET, indicando, al igual que en el caso de la razón entre las bandas situadas a 1340 cm^{-1} y a 1370 cm^{-1} , la mayor cristalinidad exhibida por estas muestras tras el moldeo por compresión debido al efecto nucleante de los MWCNTs sobre la matriz (Capítulo 3; Apartado 3.4.2).

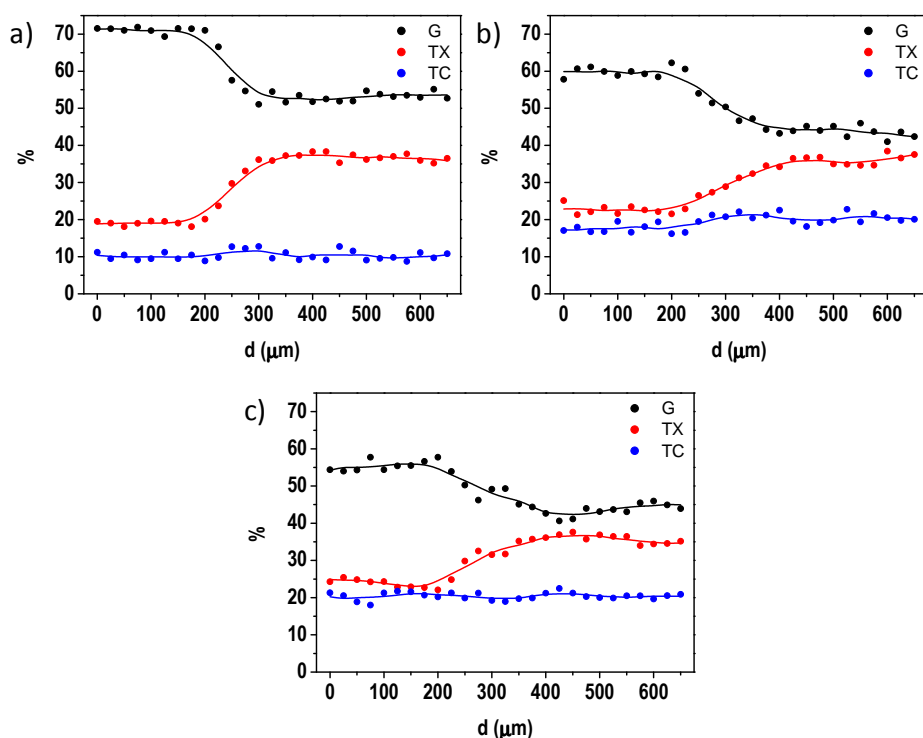


Figura 4.21 Porcentajes de cada una de las estructuras conformacionales en función de la posición para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%.

4.4.2 Estudio mediante Microespectroscopia Raman

En la Figura 4.22 se presenta, como imagen representativa de las muestras que se estudiaron por microespectroscopia Raman, la imagen óptica de la muestra con matriz de PET y un contenido en peso de MWCNTs del 0.1%. La línea roja representa la línea a lo largo de la que se adquirieron los espectros.

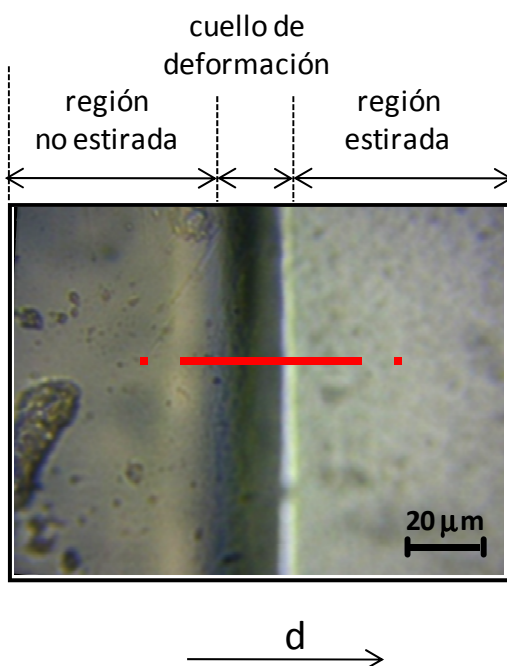


Figura 4.22 Imagen de microscopía óptica de la muestra estirada correspondiente al nanocompuestos con matriz de PET y 0.1% en peso de MWCNTs estudiada por microespectroscopia Raman. La línea roja representa la línea a lo largo de la cual se recogieron los espectros.

El estudio de la orientación se llevó a cabo mediante el cálculo de la razón de despolarización en cada uno de los puntos a partir de los espectros polarizados. En la Figura 4.23 se presentan los espectros polarizados $z(yx)-z$ y $z(yy)-z$, obtenidos cuando las direcciones de los ejes ópticos de polarizador y analizador son perpendiculares y paralelas, respectivamente, en un punto en que las

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

muestras se encuentran estiradas. Asimismo se representan los espectros obtenidos con una polarización de iluminación circular que fueron los que se emplearon para el análisis conformacional.

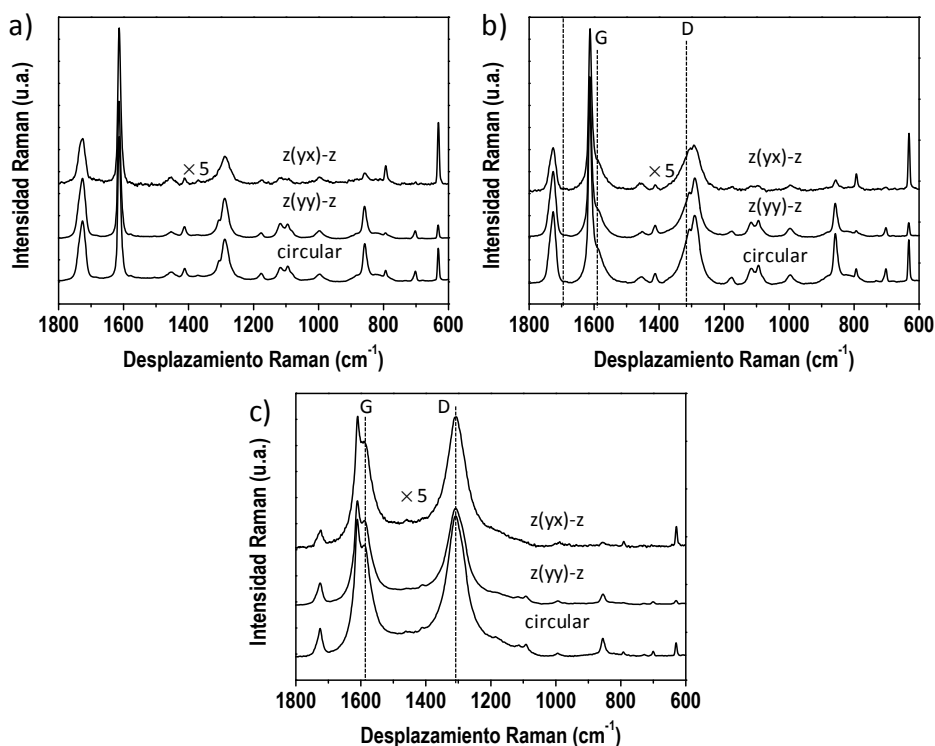


Figura 4.23 Espectros polarizados $z(yx)-z$ (polarizador y analizador perpendiculares), $z(yy)-z$ (polarizador y analizador paralelos) y con polarización circular en la posición $d = 70 \mu\text{m}$ para los nanocompuestos con matriz de PET con concentraciones de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1 % y c) 1%. Las líneas discontinuas marcan la posición de las bandas características de los MWCNTs: banda D (1310 cm^{-1}) y banda G (1585 cm^{-1}). Condiciones: $\lambda_{\text{LÁSER}}=785 \text{ nm}$; Objetivo: 50 \times , NA=0.75; Potencia: 1.6mW; Número de acumulaciones: 15.

Al igual que en el caso de los nanocompuestos con matriz de iPP, cabe destacar que el carácter resonante de la dispersión Raman por parte de los modos de vibración asociados a los MWCNTs provoca que incluso a una concentración tan baja como el 0.1 % de nanotubos, las bandas de los NTs sean

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

visibles y que su intensidad sea considerablemente superior a la de la matriz cuando la concentración de NTs es del 1%.

El estudio de la orientación de las muestras se realizó mediante el cálculo de la razón de despolarización, ρ , de las bandas a 998 cm^{-1} y a 1613 cm^{-1} correspondientes a la matriz y de la banda G atribuida a los MWCNTs. La banda a 998 cm^{-1} se debe a modos *stretching* de los enlaces O-CH₂ mientras que la banda a 1613 cm^{-1} se corresponde con los modos *stretching* de los enlaces C-C del anillo [37-39]. La banda G, como ya se ha comentado, se atribuye a modos de elongación tangencial de los enlaces C-C de los MWCNTs y aparece a 1585 cm^{-1} [20]. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.24.

El valor de la razón de despolarización, ρ , disminuyó en la zona estirada de las muestras ($d > 40\text{ }\mu\text{m}$) con respecto al valor en la zona no estirada ($d > 20\text{ }\mu\text{m}$) tanto para las bandas correspondientes a la matriz (998 cm^{-1} y 1613 cm^{-1}) como para la banda G, propia de los MWCNTs, en las dos muestras con nanotubos. Este hecho puso de manifiesto que durante el proceso de deformación no sólo se produjo la orientación preferencial de las cadenas poliméricas en la dirección de estirado sino que dicho proceso provocó también la orientación de los nanotubos en la dirección en que se aplicó la deformación. La orientación de los nanotubos en la dirección en que se aplicó la deformación se atribuyó, al igual que en el caso de los nanocompuestos con matriz de iPP, a un movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas y los nanotubos de forma que los NTs se ven obligados a seguir la orientación de las cadenas poliméricas en la matriz.

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

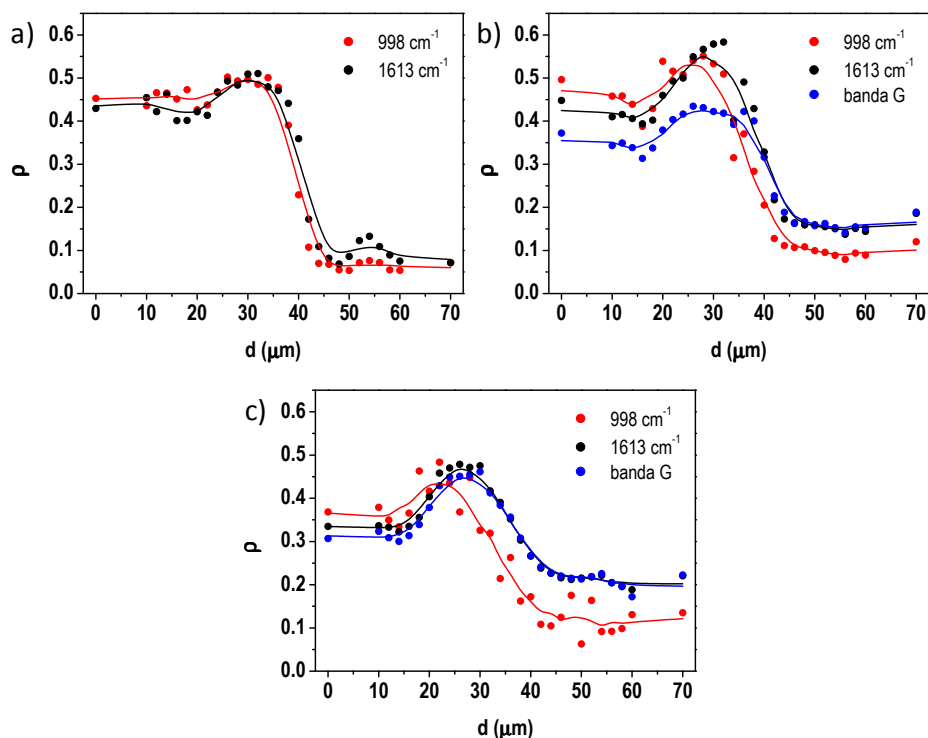


Figura 4.24 Razón de despolarización en función de la posición para las bandas a 998 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} y para la banda G para los nanocompuestos con matriz de PET con un porcentaje en peso de MWCNTs de a) 0%, b) 0.1% y c) 1%

A diferencia de los datos obtenidos por microespectroscopia IR, se observó un ligero aumento de ρ en la zona del cuello de deformación ($d \approx 30\text{ }\mu\text{m}$). Además este efecto parece ser relativamente mayor en el caso de las muestras con MWCNTs, lo que parece indicar la existencia de un proceso de desorientación en el cuello de deformación. Es conocido que el proceso de moldeo por compresión no produce materiales completamente isótropos de forma que puede existir cierta orientación que se manifieste en las zonas de la muestra sin estirar y en mayor grado cuando el sistema presenta una cristalinidad mayor. Al aplicar la tensión durante el proceso de estirado es posible que dicha

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

orientación experimente una relajación, lo que podría explicar el aumento de ρ observado en la zona correspondiente al cuello de deformación. Por otro lado, no se descarta que el aumento observado pueda deberse a efectos geométricos debido al cambio de espesor que experimentan las muestras en esta zona.

La orientación de nanotubos en nanocompuestos con matriz de PET se ha descrito mediante microscopía de transmisión de electrones y espectroscopia Raman para fibras obtenidas mediante hilado en el fundido [43-45], así como mediante hilado asistido por campo eléctrico (*electrospinning*) [46, 47]. También se ha producido la orientación de nanotubos en matrices de PET mediante la aplicación de un campo magnético externo en películas preparadas a partir de disolución [48]. Sin embargo, al igual que en el caso de nanocompuestos con matriz de iPP, el fenómeno de la orientación de nanotubos durante procesos de deformación de la matriz en estado sólido no ha sido descrita.

Para el estudio conformacional se utilizó la razón entre la intensidad de las bandas a 998 cm^{-1} y 886 cm^{-1} así como a 1094 cm^{-1} y 1117 cm^{-1} . La banda que aparece a 998 cm^{-1} es debida a modos *stretching* de los enlaces O-CH₂ y *stretching* de los enlaces C-C de la parte etilénica y está relacionada con la conformación *trans* de los segmentos etilénicos mientras que la banda a 886 cm^{-1} (modos *rocking* CH₂ [37-39]) se relaciona con la conformación *gauche* [49]. Por otro lado, la banda a 1094 cm^{-1} se atribuye a una combinación de modos *stretching* del enlace C(O)-O y *stretching* de los enlaces C-C de la parte etilénica mientras que la banda a 1117 cm^{-1} es debida a modos *stretching* de los enlaces C-C del anillo y *stretching* del enlace C(O)-O [37-39]. Además, la banda a 1094 cm^{-1} es característica de las conformaciones tTt de las cadenas de PET [32], mientras que la banda a 1117 cm^{-1} se utiliza comúnmente como referencia puesto que es independiente de la historia térmica del PET [50, 51]. También se analizó la anchura a media altura (FWHM) de la banda a 1725 cm^{-1} ya que la anchura de dicha banda, atribuida a

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

un modo *stretching* del enlace C=O [37-39], está relacionada con la cristalinidad de las muestras de PET, encontrándose anchuras alrededor de 10 cm^{-1} para muestras altamente cristalinas y alrededor de 20 cm^{-1} para muestras amorfas [49, 52]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.25.

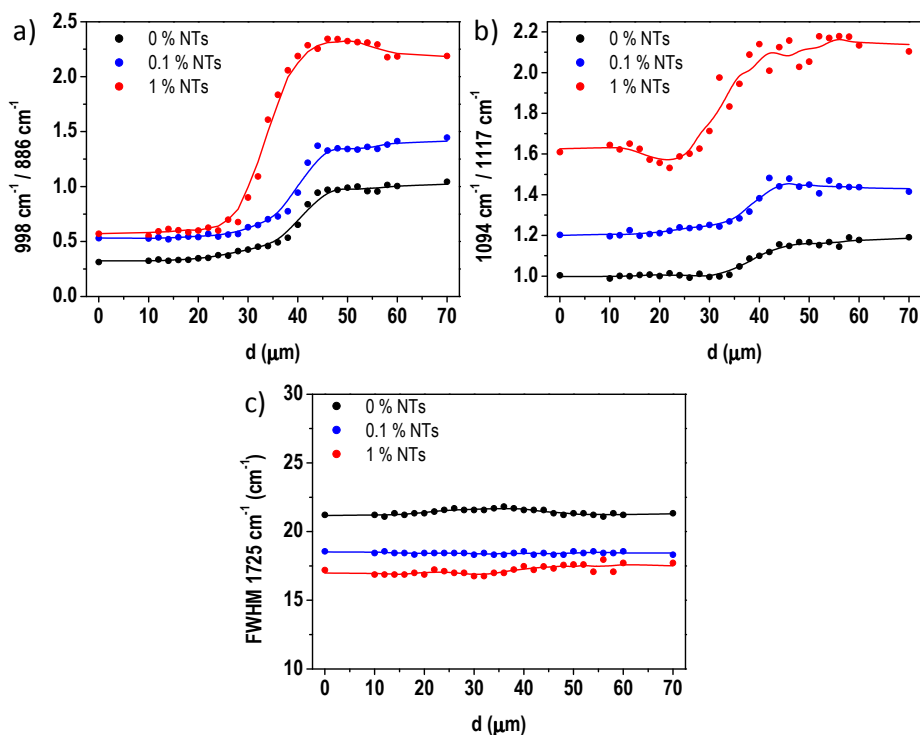


Figura 4.25 a) Razón entre las intensidades de las bandas a 998 cm^{-1} (conformación *trans*) y 886 cm^{-1} (conformación *gauche*), b) razón entre las intensidades de las bandas a 1094 cm^{-1} (conformación *trans*) y 1117 cm^{-1} (referencia) y c) anchura a media altura de la banda a 1725 cm^{-1} en función de la posición para los nanocompuestos con matriz de PET.

Al igual que en el estudio que se llevó a cabo por microespectroscopia IR, se observó que el proceso de deformación produjo en todas las muestras un incremento de la conformación *trans* de la parte etilénica de las cadenas de PET en detrimento de la conformación *gauche*, que se vio reflejado en un aumento

tanto de la razón de intensidades entre las bandas a 998 cm^{-1} y a 886 cm^{-1} como de la razón entre las bandas a 1094 cm^{-1} y 1117 cm^{-1} (Fig. 4.25a y b) en la zona de las muestras estiradas ($d > 40\text{ }\mu\text{m}$) respecto a la no estirada ($d < 20\text{ }\mu\text{m}$). Además, el aumento de la conformación *trans* no implicó un aumento de la cristalinidad de las muestras ya que la anchura a media altura de la banda correspondiente al carbonilo (1725 cm^{-1}) no disminuyó en la región estirada (Fig. 4.25c) sino que se mantuvo constante para las tres muestras. Asimismo, los valores de FWHM en toda la muestra pusieron de manifiesto la mayor cristalinidad de las muestras con MWCNTs, en concordancia con lo observado por microespectroscopia IR y confirmado por difracción de rayos X.

4.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha expuesto el trabajo que se llevó a cabo sobre la deformación de los materiales compuestos con nanotubos de carbono de pared múltiple mediante microespectroscopias vibracionales, tanto IR como Raman y que permitió el discernimiento de los cambios de orientación y de conformación que experimentaron las cadenas poliméricas como consecuencia de la deformación a que fueron sometidos los materiales.

En el caso de los nanocompuestos con matriz de iPP se observó que el proceso de deformación produjo la orientación preferencial de las cadenas poliméricas en la dirección en que se aplicó la deformación. Además, se observó que la presencia de MWCNTs en la matriz no afectó al grado de orientación alcanzado por las cadenas poliméricas. Por otro lado, los resultados obtenidos respecto a los cambios conformacionales que sufrió el iPP, indicaron que éstos consistieron en la promoción de la estructura de hélice 3_1 debido a la deformación aplicada. Además, se vio que a pesar de que la deformación de los materiales favoreciera la conformación helicoidal, propia de la fase cristalina de

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

la matriz, dicho reordenamiento conformacional no estuvo acompañado de un desarrollo de la cristalinidad.

Los resultados obtenidos respecto a los materiales compuestos con matriz de PET pusieron de manifiesto que durante el proceso de deformación uniaxial las cadenas poliméricas se vieron orientadas en la dirección en que se aplicó la fuerza externa sin que los MWCNTs afectaran al grado de orientación experimentado por las cadenas poliméricas. Conformacionalmente se observó que la deformación de los compuestos produjo un aumento de la conformación *trans* de los segmentos etilénicos favoreciéndose la estructura conformacional TX, que se corresponde con una fase amorfa intermedia entre las fases puramente cristalina y puramente amorfa, en detrimento de la estructura conformacional propia de la fase amorfa pura, G. Por otro lado no se observó para cada uno de los nanocompuestos variación alguna en el porcentaje de conformación de cadena extendida, esto es, todo *trans* (estructura TC), encontrándose que el efecto que tuvo la presencia de nanotubos en la matriz fue la de un aumento de la proporción inicial de esta estructura conformacional como resultado de un aumento de la cristalinidad inicial de las muestras. Asimismo, no se apreció un aumento de la cristalinidad en ninguno de los nanocompuestos como consecuencia del proceso de deformación.

Es necesario destacar que mediante microespectroscopia Raman se observó en los dos tipos de nanocompuestos estudiados la orientación preferencial de los MWCNTs en la dirección de estirado de los materiales. La orientación de los nanotubos en la dirección en que se aplicó la deformación se atribuyó, por analogía con la orientación que experimentan los dominios cristalinos en procesos de deformación, a un movimiento cooperativo de las cadenas poliméricas y los nanotubos de forma que los NTs se ven obligados a seguir la orientación de las cadenas. El hecho de que los MWCNTs sufran orientación en

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

el interior de las matrices poliméricas mediante la aplicación de una deformación externa posee un alto interés a nivel industrial puesto que uno de los métodos más empleados para el aumento de las propiedades mecánicas de materiales poliméricos es el proceso de tensado en frío (*cold-drawing*) en el que los materiales en estado sólido son sometidos a una tensión con la intención de promover la orientación de las cadenas poliméricas, aumentando de esta forma las propiedades mecánicas en la dirección en que se aplicó la tensión. Así, el hecho de que en materiales nanocompuestos con nanotubos de carbono la orientación de las cadenas poliméricas se vea acompañada de la orientación de los NTs, haciendo posible aprovechar las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos en la dirección axial, posee un alto interés.

4.6 REFERENCIAS

- [1] I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers* (John Wiley & Sons, INC., Chichester, Sussex, New York, 1983).
- [2] R. Benavente, J. M. Pereña y M. L. Cerrada, en *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, editado por L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, 2004), pp. 205.
- [3] A. Peterlin, *Journal of Materials Science* **6**, 6, 490 (1971).
- [4] A. Peterlin, *Polymer Engineering and Science* **17**, 3, 183 (1977).
- [5] S. Ran, X. Zong, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu y R. A. Phillips, *Macromolecules* **34**, 8, 2569 (2001).
- [6] F. Zuo, J. K. Keum, X. Chen, B. S. Hsiao, H. Chen, S. Y. Lai, R. Wevers y J. Li, *Polymer* **48**, 23, 6867 (2007).
- [7] A. Mahendrasingam, D. J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman y C. Riekel, *Polymer* **41**, 21, 7803 (2000).
- [8] A. C. Middleton, R. A. Duckett, I. M. Ward, A. Mahendrasingam y C. Martin, *Journal of Applied Polymer Science* **79**, 10, 1825 (2001).
- [9] J. Guevremont, A. Aji, K. C. Cole y M. M. Dumoulin, *Polymer* **36**, 17, 3385 (1995).
- [10] D. R. Salem, *Polymer* **39**, 26, 7067 (1998).
- [11] D. Kawakami, S. F. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B. S. Hsiao y T. Kikutani, *Macromolecules* **39**, 8, 2909 (2006).
- [12] H. W. Siesler y K. Hollan-Moritz, *Infrared and Raman spectroscopy of polymers* (Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1980), p. 373.
- [13] M. Tanaka y R. J. Young, *J. Mater. Sci.* **41**, 3, 963 (2006).
- [14] G. Natta y P. Corradini, *Journal of Polymer Science* **39**, 135, 29 (1959).
- [15] Y. V. Kissin y L. A. Rishina, *Eur. Polym. J.* **12**, 10, 757 (1976).
- [16] M. P. McDonald y I. M. Ward, *Polymer* **2**, 3, 341 (1961).
- [17] T. Miyazawa, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 7, 59 (1964).
- [18] G. Bayer, W. Hoffmann y H. W. Siesler, *Polymer* **21**, 2, 235 (1980).
- [19] P. C. Painter, M. Watzek y J. L. Koenig, *Polymer* **18**, 11, 1169 (1977).
- [20] C. Domingo y G. Santoro, *Optica pura y aplicada* **40**, 2, 175 (2007).
- [21] A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **84**, 8, 1820 (2000).

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

- [22] W. Chen y X. M. Tao, *Applied Surface Science* **252**, 10, 3547 (2006).
- [23] P. Potschke, H. Brunig, A. Janke, D. Fischer y D. Jehnichen, *Polymer* **46**, 23, 10355 (2005).
- [24] T. Chatterjee, C. A. Mitchell, V. G. Hadjiev y R. Krishnamoorti, *Adv. Mater.* **19**, 22, 3850 (2007).
- [25] A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge y R. E. Smalley, *Polymer* **44**, 8, 2373 (2003).
- [26] M. V. Jose, D. Dean, J. Tyner, G. Price y E. Nyairo, *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 6, 3844 (2007).
- [27] T. Soitong y J. Pumchusak, *J. Mater. Sci.* **46**, 6, 1697 (2011).
- [28] Z. C. Hou, K. Wang, P. Zhao, Q. Zhang, C. Y. Yang, D. Q. Chen, R. N. Du y Q. Fu, *Polymer* **49**, 16, 3582 (2008).
- [29] A. S. Nielsen, D. N. Batchelder y R. Pyrz, *Polymer* **43**, 9, 2671 (2002).
- [30] R. M. Khafagy, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **44**, 15, 2173 (2006).
- [31] D. E. Gen, K. B. Chernyshov, K. A. Prokhorov, G. Y. Nikolaeva, E. A. Sagitova, P. P. Pashinin, A. A. Kovalchuk, A. N. Klyamkina, P. M. Nedorezova, V. A. Optov y B. F. Shklyaruk, *Laser Phys.* **20**, 6, 1354 (2010).
- [32] J. Stokr, B. Schneider, D. Doskocilova, J. Lovy y P. Sedlacek, *Polymer* **23**, 5, 714 (1982).
- [33] R. D. Daubeney y C. W. Bunn, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **226**, 1167, 531 (1954).
- [34] R. Rastogi, W. P. Vellinga, S. Rastogi, C. Schick y H. E. H. Meijer, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **42**, 11, 2092 (2004).
- [35] A. Ajji, J. Guevremont, K. C. Cole y M. M. Dumoulin, *Polymer* **37**, 16, 3707 (1996).
- [36] K. C. Cole, A. Ajji y E. Pellerin, *Macromolecules* **35**, 3, 770 (2002).
- [37] S. K. Bahl, D. D. Cornell, F. J. Boerio y G. E. McGraw, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **12**, 1, 13 (1974).
- [38] F. J. Boerio, S. K. Bahl y G. E. McGraw, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **14**, 6, 1029 (1976).
- [39] I. M. Ward y M. A. Wilding, *Polymer* **18**, 4, 327 (1977).
- [40] K. C. Cole, A. Ajji y E. Pellerin, *Macromolecular Symposia* **184**, 1 (2002).
- [41] X. F. Lu y J. N. Hay, *Polymer* **42**, 19, 8055 (2001).
- [42] S. Tzavalas y V. G. Gregoriou, *Vibrational Spectroscopy* **46**, 2, 135 (2008).

4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante microespectroscopia vibracional

- [43] W. S. Choi, S. H. Choi, B. Hong, D. G. Lim, K. J. Yang y J. H. Lee, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **26**, 5-7, 1211 (2006).
- [44] S. Mazinani, A. Ajji y C. Dubois, *Polymer Engineering and Science* **50**, 10, 1956 (2010).
- [45] K. A. Anand, T. S. Jose, U. S. Agarwal, T. V. Sreekumar, B. Banwari y R. Joseph, *International Journal of Polymeric Materials* **59**, 6, 438 (2010).
- [46] B. W. Ahn, Y. S. Chi y T. J. Kang, *Journal of Applied Polymer Science* **110**, 6, 4055 (2008).
- [47] S. Mazinani, A. Ajji y C. Dubois, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **48**, 19, 2052 (2010).
- [48] B. W. Steinert y D. R. Dean, *Polymer* **50**, 3, 898 (2009).
- [49] J. C. Rodriguezcabello, L. Quintanilla y J. M. Pastor, *Journal of Raman Spectroscopy* **25**, 5, 335 (1994).
- [50] B. J. Bulkin, M. Lewin y F. J. Deblase, *Macromolecules* **18**, 12, 2587 (1985).
- [51] G. Ellis, F. Roman, C. Marco, M. A. Gomez y J. G. Fatou, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **51**, 12, 2139 (1995).
- [52] A. J. Melveger, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **10**, 2, 317 (1972).

*4. Estudio de la deformación de los materiales compuestos mediante
microespectroscopia vibracional*

5. MICROESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON RADIACIÓN SINCROTRÓN: APLICACIONES EN PET E iPP.

5.1 INTRODUCCIÓN

Una de las mayores ventajas que ofrece la microespectroscopia IR es la posibilidad de discriminar espacialmente entre distintas regiones presentes en una muestra. Esta discriminación espacial queda habitualmente definida por el empleo de una apertura remota, situada en el camino óptico del microscopio en la posición correspondiente al primer punto focal del objetivo (Figura 5.1). El ajuste de esta apertura a la región que se desea inspeccionar permite la obtención de espectros provenientes únicamente de la región espacial definida por el tamaño de dicha apertura. En este sentido, se suele considerar de modo habitual que la resolución espacial en la microespectroscopia IR es del orden de $10\text{ }\mu\text{m}$.

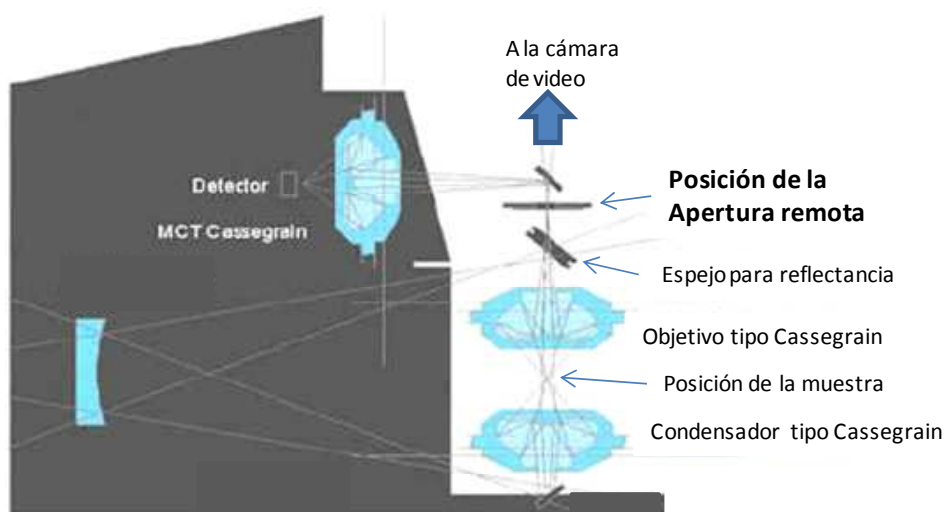


Figura 5.1 Representación esquemática de un microscopio IR.

Sin embargo, la resolución espacial máxima teórica que se puede obtener en un microscopio está limitada por la difracción de la luz y queda descrita por la ley de Abbe que se puede representar de la siguiente forma:

$$\Delta l = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (5.1)$$

donde Δl es la resolución espacial, λ la longitud de onda de iluminación y NA la apertura numérica del objetivo utilizado. En el caso de la microespectroscopia IR los valores de NA de los objetivos utilizados en sistemas comerciales como los empleados en este trabajo son del orden de 0.6, lo que implica que la resolución espacial se corresponde aproximadamente con el tamaño de la longitud de onda, es decir, entre 3 μm y 15 μm para el IR medio.

Para aumentar la resolución espacial, esto es, para conseguir una discriminación espacial mayor, es necesario reducir el tamaño de la apertura remota. Sin embargo, a medida que se reduce el tamaño de dicha apertura, la intensidad de la radiación IR que atraviesa la apertura disminuye, de forma que para tamaños de apertura inferiores a 15-20 μm la relación señal-ruido de los espectros se deteriora considerablemente debido a que las fuentes térmicas convencionales utilizadas para la producción de IR, como los *globar*, no ofrecen suficiente intensidad por ángulo sólido para la adquisición de espectros con una relación señal-ruido aceptable para aperturas menores de alrededor de 15×15 μm^2 (Figura 5.2), de manera que la resolución espacial en la microespectroscopia IR convencional queda limitada por el tamaño de la apertura empleada.

El interés en el uso de la radiación sincrotrón como fuente de luz IR para la realización de microespectroscopia radica fundamentalmente en el alto brillo (flujo fotónico por unidad de superficie y de ángulo sólido) que posee, que puede alcanzar valores alrededor de 3 órdenes de magnitud superior que el de las

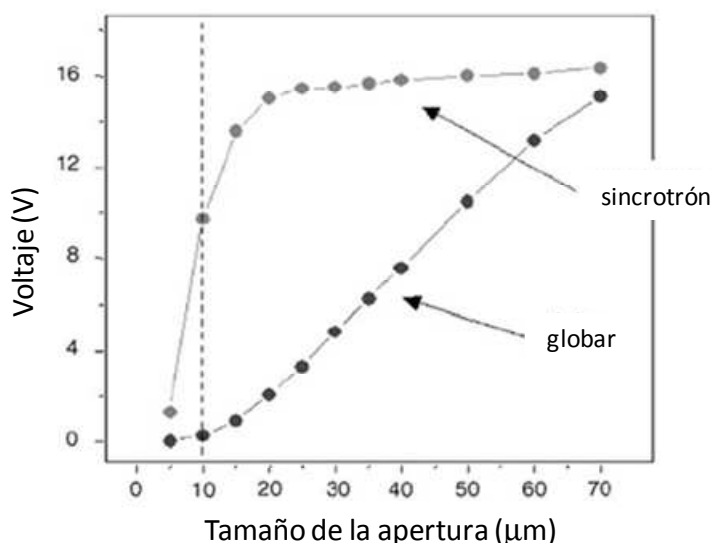


Figura 5.2 Voltaje obtenido en el detector en función del tamaño de la apertura utilizada: comparación entre una fuente *globar* y la radiación sincrotrón. (Adaptada de [1])

fuentes térmicas en la región IR del espectro electromagnético [2, 3]. Como se observa en la Figura 5.2, utilizando como fuente de radiación la luz sincrotrón es posible obtener espectros a través de aperturas menores de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, lo que permite mejorar notablemente la discriminación espacial de la técnica alcanzando una resolución espacial que está limitada por la difracción de la luz en lugar de por el tamaño de la apertura utilizada [1, 4, 5]. Además, debido al alto brillo de la radiación sincrotrón, el empleo de aperturas confocales posibilita aún una mayor discriminación espacial. Carr [5, 6] demostró que la resolución espacial para microscopios confocales en una configuración como la que se aprecia en la Figura 5.3 es del orden de $\lambda/2$. De esta forma, el alto brillo que posee la radiación sincrotrón posibilita la obtención de espectros a una elevada resolución espacial con alta relación señal-ruido, lo que reduce notablemente el tiempo de adquisición de los mismos.

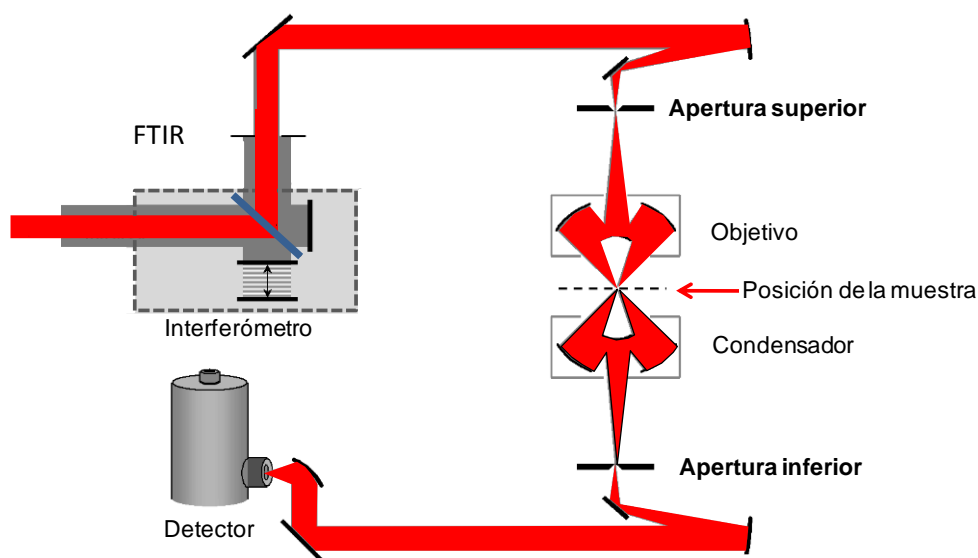


Figura 5.3 Esquema de la configuración confocal de un microscopio IR

Precisamente es el alto brillo de la radiación sincrotrón en la región IR del espectro electromagnético lo que ha generado un enorme interés en el empleo de la técnica en diversos campos, teniendo un particular impacto en el área de la biología y la biomedicina [7, 8]. Sin embargo, como se comentó en el Capítulo 2, la radiación sincrotrón posee otras características importantes que potencialmente pueden tener un impacto sobre el empleo de la técnica para el estudio de materiales heterogéneos o anisótropos. Una de ellas es la polarización intrínseca de la radiación sincrotrón.

La microespectroscopia IR con radiación sincrotrón (MIRAS) aprovecha la radiación que se genera en los imanes de curvatura, situados en los anillos de almacenamiento de los sincrotrones. Estos dispositivos modifican la trayectoria de los electrones que viajan a velocidades relativistas en el anillo de almacenamiento del sincrotrón y la radiación sincrotrón generada puede

dividirse en dos tipos con propiedades de polarización distintas. La primera de ellas es la denominada radiación de imán de curvatura, BMR (*Bending Magnet Radiation*), y es generada por la interacción de los electrones con un campo magnético uniforme (en el cuerpo del imán de curvatura), y posee propiedades de polarización *quasi*-lineal, con contribuciones de polarización tanto s como p, mientras que la segunda se denomina radiación de borde, ER (*Edge Radiation*), que se produce por la interacción de los electrones con un campo magnético que varía con la posición (a la entrada y salida del imán de curvatura), y está polarizada radialmente [9, 10]. En la Figura 5.4 se presenta de forma esquemática los dos tipos de radiación procedentes de un imán de curvatura.

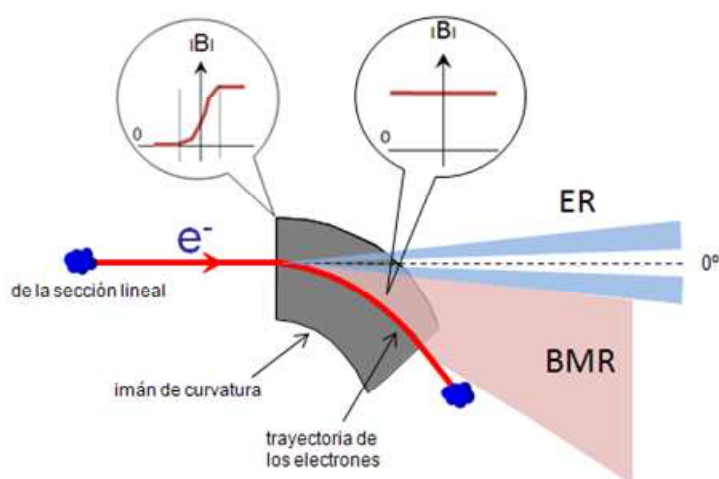


Figura 5.4 Esquema de los dos tipos de radiación sincrotrón generados en un imán de curvatura.

En la Tabla 5.1 se recoge una relación de las líneas de microespectroscopia IR presentes en diferentes sincrotrones del mundo donde se observa que aunque mayoritariamente se utilizan fuentes BMR, existen algunas líneas que únicamente utilizan la radiación ER, como es el caso del sincrotrón *ANKA* (Karlsruhe, Alemania) o el *SRC* (Wisconsin, EE.UU.), mientras que algunos sincrotrones,

especialmente los de 3ª generación, como por ejemplo *SOLEIL* (Gif-sur-Yvette, París, Francia) o *Australian Synchrotron* (Melbourne, Australia) emplean tanto radiación BMR como ER. Se ha demostrado que es posible aprovechar las características intrínsecas de polarización de la luz sincrotrón sin necesidad de introducir elementos ópticos que disminuyan el flujo fotónico disponible [11-13], hecho que puede resultar crucial cuando se requiere de una elevada resolución espacial. Sin embargo, hasta la fecha no existe un estudio de la naturaleza de la polarización de cada una de las fuentes utilizadas para la microespectroscopia IR.

Tabla 5.1. Sincrotrones que disponen de líneas IR en operación o planificadas.

Centro	País	Líneas de IR	Estatus ^a	Energía ^b (GeV)	Corriente ^c (mA)	Tipo de radiación ^d
ALBA, Cerdanyola del Vallés	ESP	1	P	3	400	BMR+ER
ALS, Berkeley	USA	2, 1	O, P	1.9	400	BMR
ANKA, Karlsruhe	GER	2	O	2.5	200	ER
AS, Melbourne	AUS	1	O	3	200	BMR+ER
BESSY-II, Berlín	GER	1	O	1.9	400	BMR+ER
CAMD, Baton Rouge	USA	1	O	1.3	300	BMR
CLS, Saskatoon	CAN	2	O	2.9	300	BMR
DAFNE, Frascati	ITA	1	O	0.51	500	BMR
DIAMOND, Daresbury	GBR	1	O	3	300	BMR
ELETTRA, Trieste	ITA	1	O	2	320	BMR+ER
ESRF, Grenoble	FRA	1	O	6	200	BMR
MAX-I, Lund	SWE	1	O	0.55	300	BMR

5. Microespectroscopia IR con radiación sincrotrón: Aplicaciones en PET e iPP

Centro	País	Líneas de IR	Estatus ^a	Energía ^b (GeV)	Corriente ^c (mA)	Tipo de radiación ^d
NSLS-I, Brookhaven	USA	6	O	0.808	1000	BMR
NSRL, Hefei	CHI	1	O	0.8	300	BMR
NSRRC, Hsinchu	TW	1	O	1.5	240	BMR
SESAME, Allan	JOR	1	P	2.5	300	BMR+ER
SIAM PS, Nakhon Ratchasima	THA	1	P	1.2	100	BMR+ER
SLS, Villigen	SUI	1	O	2.4	350	BMR+ER
SOLEIL, Gif-sur-Yvette	FRA	2	O	2.75	500	BMR+ER
SPRING-8, Hyogo	JAP	1	O	8	100	BMR
SSLS, Singapur	MAL	1	O	0.7		ER
SRC, Wisconsin	USA	2	O	1	190	ER
SSRF, Shanghai	CHI	1	P	3.4	300	BMR+ER
UVSOR, Okasaki	JAP	1	O	0.75	200	BMR

^a O: en operación; P: en planificación; ^b Energía del anillo; ^c Corriente en funcionamiento multi-paquete; ^d BMR: *bending magnet radiation* (radiación de imán de curvatura); ER: *edge radiation* (radiación de borde)

En este capítulo se expondrá en primer lugar el estudio de la naturaleza de la polarización de la radiación sincrotrón en una línea de microespectroscopia IR de un sincrotrón de 3ª generación, la línea *SMIS* del sincrotrón *SOLEIL*, y a continuación se presentará una serie de estudios que se llevaron a cabo usando las características de polarización de la luz sincrotrón sobre distintos fenómenos en PET e iPP. Utilizando la polarización intrínseca de la luz sincrotrón se realizó un estudio de los cambios conformacionales y orientacionales que se produjeron

en una microfractura en polietilén tereftalato, PET, así como el estudio de la deformación uniaxial de PET en tiempo real. Por otro lado, utilizando la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón en combinación con un sistema de modulación de la polarización se llevó a cabo un estudio de diferentes morfologías cristalinas en polipropileno isotáctico, iPP.

5.2 ESTUDIO DE LA POLARIZACIÓN INTRÍNSECA DE LA RADIACIÓN SINCROTRÓN

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, el uso directo de la polarización intrínseca de la luz sincrotrón se plantea como una posibilidad en el caso en que se requiera de una fuente polarizada junto con una alta resolución espacial, ya que no existe la necesidad de utilizar elementos ópticos externos y por tanto no se disminuye el flujo fotónico disponible. En este sentido, el conocimiento de las características de polarización del haz de luz sincrotrón en el punto en que se coloca la muestra es fundamental para la interpretación correcta de los resultados cuando se inspeccionan muestras con anisotropía estructural.

5.2.1 Experimental

5.2.1.1 Descripción de la línea SMIS

La línea *SMIS* del sincrotrón *SOLEIL* [14] fue construida en el año 2006 por el Prof. Paul Dumas del CNRS y se encuentra entre las más punteras a nivel mundial. Esta línea emplea tanto radiación BMR como ER como fuente de IR y consta de dos ramas experimentales, en cada una de las cuales se explota un tipo de radiación. En la Figura 5.5 se presenta un esquema del diseño óptico de esta línea. Brevemente, se comentarán algunos aspectos del diseño de la línea en relación con el estudio que se presentará más adelante.

La radiación sincrotrón es extraída del anillo de almacenamiento mediante un espejo plano, M1, que consta de una rendija en la parte central de aproximadamente 2 mm de anchura. Esta rendija evita que la porción de la radiación correspondiente a rayos X de alta intensidad incida sobre el espejo, ya que la dispersión angular de la luz sincrotrón depende de la longitud de onda de la radiación, de manera que pudiera ocasionar daños en el mismo y permite aprovechar aproximadamente el 90 % de la radiación IR generada en el imán de curvatura [15]. El haz es conducido mediante diferentes espejos hacia el área experimental a través de una ventana de diamante y posteriormente el haz se divide espacialmente en dos en una caja de espejos. En la Figura 5.5 se puede ver un esquema ampliado de la caja de espejos donde tiene lugar este proceso. A continuación, cada uno de los dos haces en que se ha dividido el haz inicial son conducidos hasta las bancadas experimentales donde se acoplan a distintos equipos FTIR.

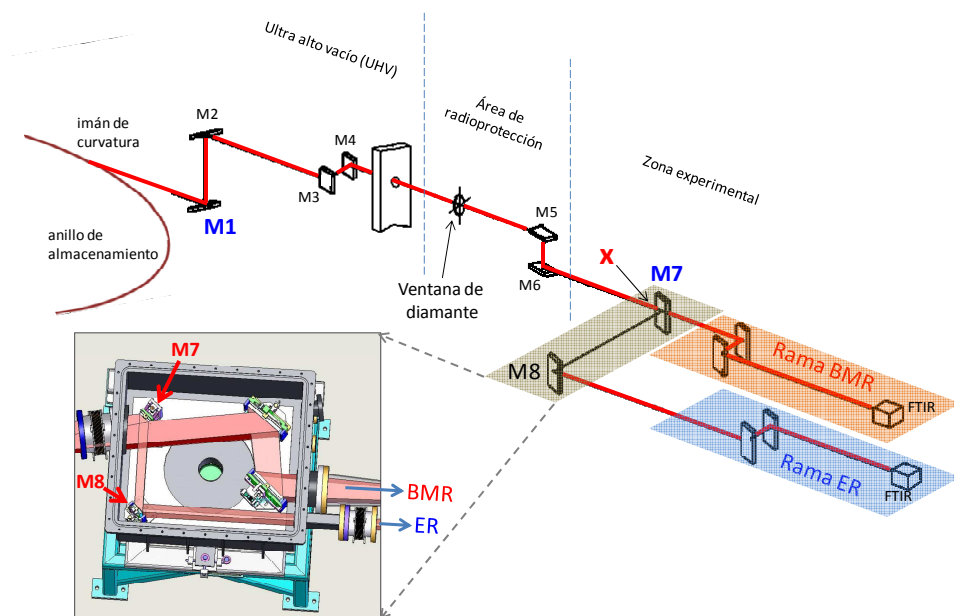


Figura 5.5 Representación esquemática del diseño óptico de la línea SMIS del sincrotrón SOLEIL.

Como se ha comentado anteriormente, la radiación sincrotrón procedente de un imán de curvatura está compuesta de radiación BMR y radiación ER, que pueden visualizarse mediante simulación por ordenador empleando el software *Synchrotron Radiation Workshop* (SRW) [16]. En la Figura 5.6a se representa el frente de ondas de la radiación para una longitud de onda típica del IR medio, $10\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{cm}^{-1}$), en la posición que se corresponde con el espejo M1 empleado para extraer la radiación desde el imán de curvatura de la línea SMIS y antes de

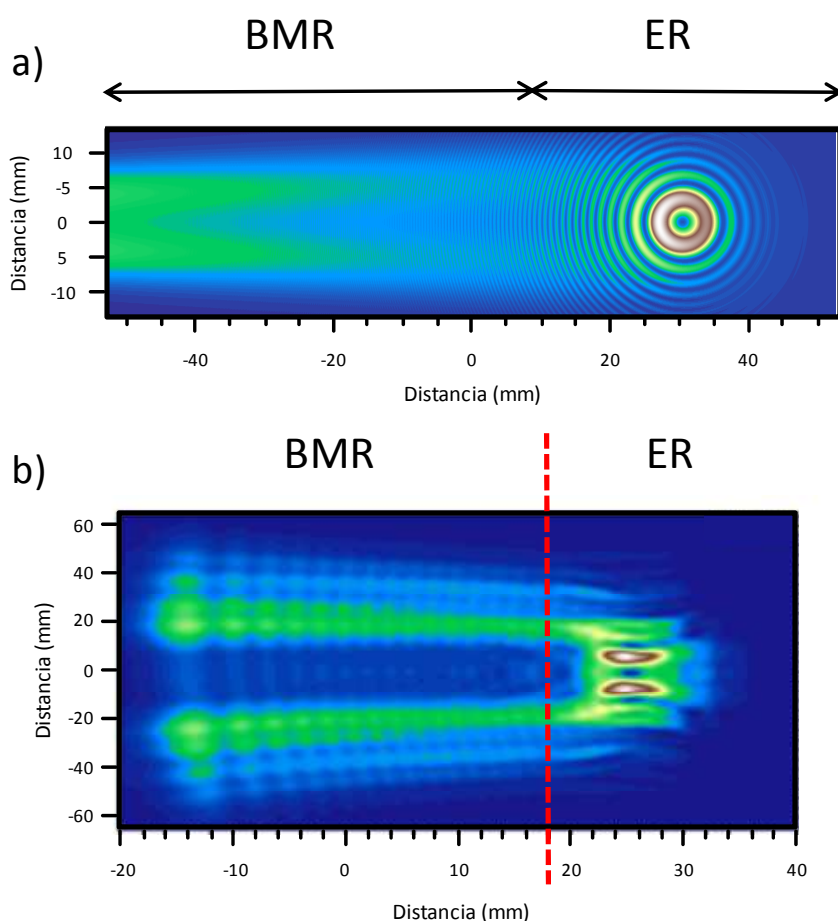


Figura 5.6 Frente de ondas a) inicial y b) antes de entrar en la caja de espejos que divide el haz (posición X de la Figura 5.5) del haz de luz sincrotrón para una longitud de onda de $10\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{cm}^{-1}$) calculado mediante el programa SRW para la línea SMIS [15].

pasar por ningún elemento óptico que conduzca la radiación sincrotrón hasta la estación experimental. En dicha Figura se observan las partes correspondientes a la radiación predominantemente BMR y predominantemente ER de la radiación sincrotrón, indicadas en la Figura. En la Figura 5.6b, se presenta el frente de ondas justo antes de entrar en la caja de espejos que divide el haz (posición X en la Figura 5.5) y se indica el lugar en que se realiza la división del haz separando espacialmente los dos tipos de radiación que se llevan a cada una de las ramas experimentales que posee la línea y que se denominan rama BMR y rama ER por la contribución del tipo de radiación en cada una de ellas.

5.2.1.2 Método de calibración de la polarización

La calibración de la polarización de la radiación sincrotrón se llevó a cabo en cada una de las ramas experimentales, rama BMR y rama ER, de la línea *SMIS* mediante la introducción de un polarizador (Harrick PWG-U1R) en el punto de enfoque de cada uno de los microscopios. El eje óptico de dicho polarizador fue rotado y se obtuvo el valor de voltaje pico a pico, V_{pp} , en el detector a cada ángulo. Debido al alto brillo que posee la luz sincrotrón, estos experimentos se realizaron a través de una apertura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Asimismo, con la intención de comparar los resultados obtenidos con los correspondientes a una fuente IR polarizada linealmente de forma convencional, se realizó un experimento independiente utilizando dos polarizadores. El primero de ellos (Perkin Elmer) se utilizó para polarizar la luz proveniente de una fuente térmica (*global*) y se mantuvo fijo, mientras que el segundo (Harrick PWG-U1R) se situó en el punto de enfoque del microscopio y fue rotado. Para poder contar con una relación señal-ruido adecuada, este experimento se realizó a través de una apertura de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. Los valores de V_{pp} obtenidos fueron normalizados al valor máximo, $V_{pp,max}$, para poder efectuar la comparación entre los distintos experimentos

debido al diferente flujo fotónico existente entre ambas ramas y entre éstas y la fuente térmica.

5.2.2 Resultados y discusión

En la Figura 5.7 se presentan los resultados obtenidos correspondientes a la calibración de la polarización intrínseca de la radiación sincrotrón.

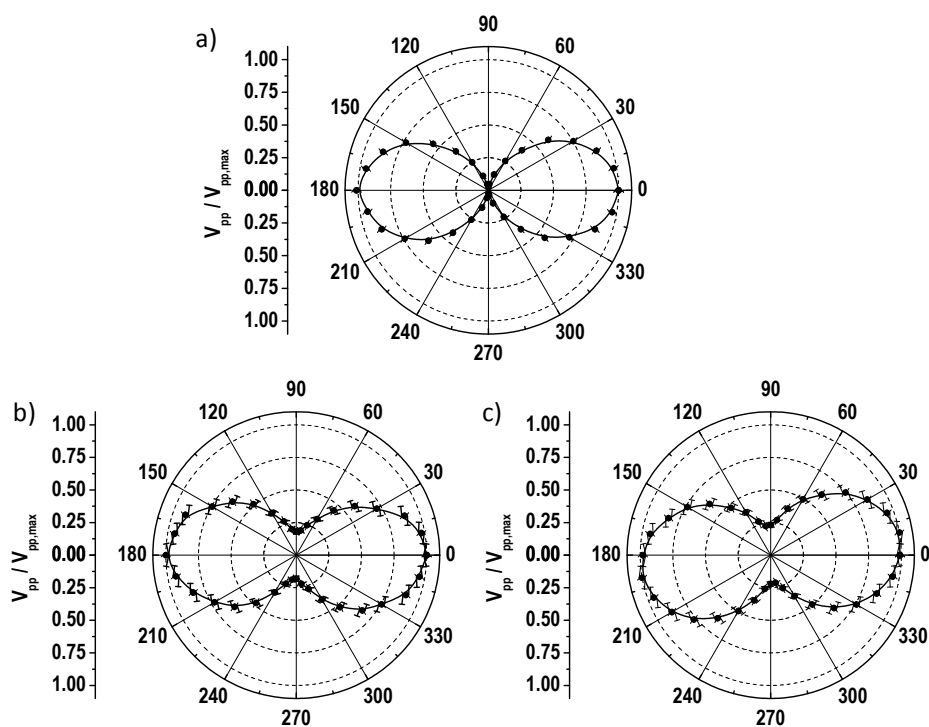


Figura 5.7 Calibración de la polarización de la luz en el punto de enfoque de los microscopios: a) Fuente térmica y polarizador externo; b) rama BMR; c) rama ER. El eje horizontal se corresponde con el eje x de la plataforma del microscopio.

Cuando se utilizaron los dos polarizadores y un *global* como fuente de radiación IR (Fig. 5.7a) se encontró extinción casi completa cuando el eje óptico de ambos polarizadores formaban un ángulo de 90° . El grado de polarización se evaluó mediante la razón entre los valores mínimo y máximo de V_{pp} obteniendo

un valor del 98%, confirmando la polarización lineal de la radiación IR cuando la radiación proveniente de una fuente térmica se polariza utilizando un polarizador. En el caso de la rama BMR de la línea de luz sincrotrón, al rotar el polarizador situado en el punto de enfoque del microscopio se observó que, a pesar de que la señal en el detector poseía máximos y mínimos alternados cada 90° (Fig. 5.7b), no se alcanzó la extinción completa del haz, poniendo de manifiesto el carácter *quasi*-lineal de este tipo de radiación. El grado de polarización lineal encontrado en este caso fue del 82%. Para la rama ER se observó un comportamiento similar observando de nuevo una polarización *quasi*-lineal en el punto de enfoque del microscopio (Fig. 5.7c) con un grado de polarización lineal del 78%.

A pesar de que la radiación ER está polarizada radialmente, estos experimentos demuestran que la contribución de la radiación BMR en la rama ER es predominante en la definición de las características de polarización del haz en el punto de enfoque del microscopio [17], y puesto que espacialmente los dos tipos de radiación se encuentran solapadas, la combinación de las polarizaciones radial y *quasi*-lineal de las radiaciones ER y BMR, respectivamente, produce en última instancia una polarización *quasi*-lineal en la rama ER de la línea SMIS. Cabe destacar que aunque en la rama BMR el eje de la polarización coincide con el eje x de la plataforma del microscopio, en la rama ER el eje de la polarización se encuentra desviado 10° con respecto al eje x de la plataforma del microscopio. Esta desviación se debe probablemente a los diferentes caminos ópticos que experimenta el haz de luz en cada una de las dos ramas así como al camino óptico en el interior de cada uno de los microscopios. Por otro lado, es crucial el conocimiento preciso de la dirección de la polarización en el lugar en que se posiciona la muestra puesto que para el uso

directo de la polarización de la luz sincrotrón es necesario el posicionamiento correcto de la muestra respecto a la polarización incidente.

Para demostrar la validez del uso de la polarización intrínseca de la luz sincrotrón, se adquirieron diversos espectros en una muestra de PET orientada uniaxialmente (Espesor $\approx 20 \mu\text{m}$; velocidad de estirado $= 1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$; deformación $= 150\%$) con polarizaciones paralela y perpendicular a la dirección

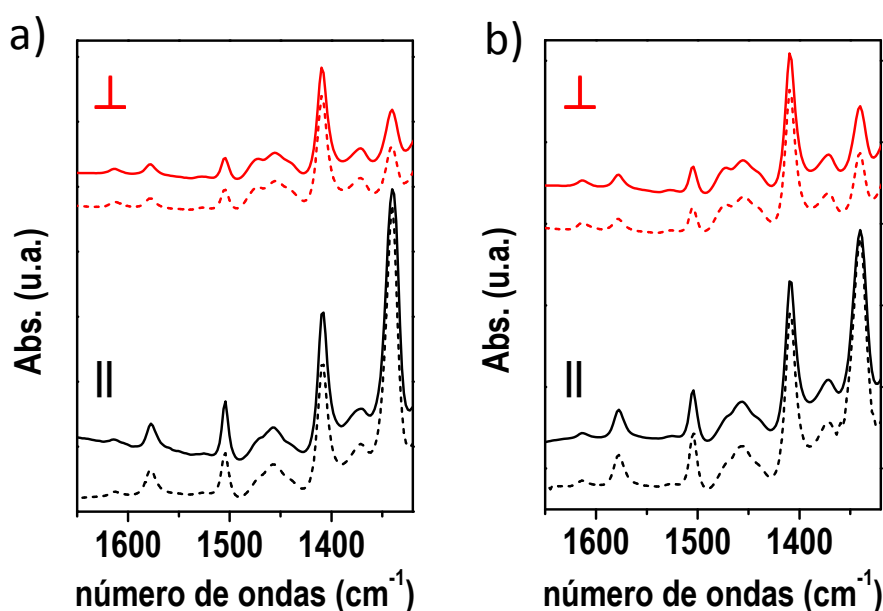


Figura 5.8 Espectros polarizados en una muestra de PET orientado: a) rama BMR; b) rama ER. Línea continua: espectros usando la polarización natural del haz sincrotrón; línea punteada: espectros usando una fuente térmica más un polarizador. || y \perp denotan, respectivamente, las direcciones paralela y perpendicular entre la polarización de la luz y el eje de orientación de la muestra.

de estirado usando tanto la luz sincrotrón (posicionando la muestra en la dirección adecuada) como el *global* y un polarizador externo (rotando el eje óptico del polarizador). Dichos espectros se presentan en la Figura 5.8 y muestran muy buen acuerdo entre ellos.

En la Tabla 5.2 se recopilan los valores encontrados para la razón entre las absorbancias de las bandas de PET a 1340 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} (correspondientes a modos *wagging* CH_2), 1505 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} (modos de deformación del anillo) y la absorbancia de la banda centrada a 1410 cm^{-1} , debida a modos *stretching* de los enlaces C-C del anillo [18-20], cuando el vector eléctrico del haz incidente es paralelo y perpendicular a la dirección de estirado del polímero, para los espectros de la Figura 5.8. La banda a 1410 cm^{-1} se utilizó como referencia ya que, aunque presenta cierto dicroísmo paralelo, el dicroísmo que posee es muy pequeño [21].

Tabla 5.2 Valores de absorbancia para algunas bandas de PET normalizadas a la absorbancia de la banda a 1410 cm^{-1}

Banda	Paralela (\parallel)			Perpendicular (\perp)		
	<i>Glo</i> +	Rama	Rama	<i>Glo</i> +	Rama	Rama
	Pol ^{a)}	BMR	ER	Pol	BMR	ER
1340 cm^{-1}	1.51	1.43	1.43	0.40	0.48	0.47
1370 cm^{-1}	0.12	0.14	0.13	0.16	0.15	0.15
1505 cm^{-1}	0.28	0.27	0.27	0.14	0.15	0.15
1578 cm^{-1}	0.26	0.25	0.25	0.11	0.13	0.13

a) *Glo* \equiv *global* (fuente térmica); Pol \equiv polarizador

Se pueden observar pequeñas diferencias entre los valores obtenidos cuando se usó una fuente térmica y un polarizador y cuando se empleó la polarización intrínseca del haz de luz sincrotrón que son debidas al menor grado de polarización lineal encontrado para las ramas BMR y ER. Estas variaciones son

mayores para la banda a 1340 cm^{-1} ya que esta banda presenta un dicroísmo mayor que el resto de bandas analizadas. Aún así, a pesar de las pequeñas variaciones encontradas, existe un muy buen acuerdo entre los datos, demostrando que el empleo directo de las características de polarización de la luz sincrotrón es absolutamente viable.

Además, una consecuencia importante que se desprende de los resultados expuestos en este apartado está asociada con la correcta interpretación de los espectros al realizar microespectroscopia IR utilizando la radiación sincrotrón como fuente de iluminación, puesto que en cualquier material que presente una anisotropía estructural, ya sea debido a orientación, cristalización u otros mecanismos, los espectros estarán condicionados por el carácter polarizado de la radiación sincrotrón. Esta es una cuestión que hasta la fecha no ha recibido atención en la literatura y es fundamental tener en cuenta las características de polarización de la luz para la interpretación de los datos cuando se utiliza la técnica MIRAS.

5.3 APLICACIÓN DE MIRAS AL ESTUDIO DE MICROFRACTURAS EN PET ESTIRADO UNIAXIALMENTE

La resolución espacial que se puede conseguir con el empleo de la radiación sincrotrón como fuente IR permite la discriminación de regiones espaciales de menor tamaño en las muestras. De esta forma, la técnica MIRAS permite acceder al análisis de inhomogeneidades, impurezas o fallos locales presentes en una muestra. Uno de estos tipos de inhomogeneidades que aparecen con frecuencia cuando se somete a los materiales poliméricos a una carga externa son microfracturas o grietas que representan fallos en el material y son precursores de la fractura de los polímeros. A este respecto, una vez calibrada la

polarización natural del haz de luz sincrotrón y validado su uso directo, se realizó un estudio de los cambios orientacionales y conformacionales que tienen lugar en una microfractura presente en una muestra de PET estirado uniaxialmente.

El mecanismo de fractura en materiales poliméricos es un fenómeno complejo que involucra microestructuras a diferentes niveles imponiendo, por tanto, un gran número de variables a tener en cuenta [22]. Además, existen variables externas tales como la carga aplicada, la temperatura o la humedad a la que se produce la deformación del material polimérico y que juegan un papel importante tanto en el comportamiento durante la deformación como en el mecanismo de fractura. El fallo de los materiales poliméricos ocurre mediante la propagación de diferentes canales que se ramifican desde una zona donde se origina la fractura, y cada uno de ellos puede deberse a distintos mecanismos de fractura tales como la propagación interesferulítica de la fractura, el aumento de la distancia entre laminillas cristalinas o la escisión de las cadenas poliméricas. Por otro lado, las grietas constituyen un tipo muy común de precursores de la fractura de los materiales poliméricos. Estas microfracturas se propagan de forma perpendicular a la dirección en que se aplica la carga externa y están formadas por estructuras fibrilares rodeadas de huecos. Dichas estructuras fibrilares se componen de cadenas poliméricas altamente orientadas mientras que los huecos se generan por desenmarañamiento y/o escisión de las cadenas [23-25].

En el caso de PET, debido al carácter semicristalino de dicho polímero, es necesario también considerar que durante el proceso de deformación puede desarrollar cierta cristalinidad de forma que sus propiedades varíen durante la deformación. El inicio del desarrollo de cristalinidad en PET se suele situar en deformaciones del 150% [26, 27], aunque este valor debe tomarse más como un

valor práctico puesto que incluso a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea, el uso de velocidades de deformación bajas puede aumentar dicho valor y reducir el grado de cristalinidad desarrollado [28-30] e incluso durante el estirado a temperatura ambiente es posible observar una reducción en la cristalinidad del PET cuando la deformación se produce de manera dúctil, esto es, mediante la formación de un cuello de deformación [31]. Por otro lado, el proceso de fractura en PET depende del peso molecular del polímero y se ha descrito que a temperatura ambiente el origen principal del fallo de dicho polímero se debe a la generación y propagación de microfracturas en el material [32], por tanto el entendimiento del reordenamiento de las cadenas poliméricas en el interior y los alrededores de estas grietas posee un gran interés.

5.3.1 Experimental

Para el estudio mediante MIRAS del proceso de microfractura en PET se preparó una película con un espesor aproximado de 20 μm mediante moldeo por compresión que fue enfriada rápidamente desde el fundido entre placas de aluminio refrigeradas con agua. A partir de esta película se cortaron tiras rectas de dimensiones 40x0.5 mm² que se sometieron a deformación uniaxial a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de 1 mm·min⁻¹ hasta una deformación del 150%. En dichas muestras se observó la aparición de diversas microfracturas en la dirección perpendicular a la dirección de estirado.

En la Figura 5.9 se presenta la imagen óptica de una microfractura en PET estirado uniaxialmente que se estudió mediante MIRAS utilizando la polarización intrínseca del haz de luz sincrotrón. Los experimentos se llevaron a cabo en la rama BMR de la línea *SMIS* adquiriendo mapas en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de estirado de la muestra mediante la rotación y el posicionamiento correcto la muestra respecto a la dirección de la

polarización incidente, correlacionando posteriormente la posición en que se recogieron los espectros. En dicha imagen se ha resaltado la región cartografiada por MIRAS así como la línea a través de la que se realizó un mapa lineal.

Para la adquisición de los espectros en el caso del mapa cuadrado (cuadrado rojo de la Figura 5.9) se empleó un objetivo Schwarzschild 32× y se utilizó una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un número de acumulaciones de 64. Asimismo se empleó una apertura de $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ recogiendo espectros en pasos de $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}^2$, de manera que se aumentara el contraste mediante “sobre-muestreo” u *oversampling*, que se puede considerar como una interpolación real de puntos mediante el uso de pasos menores que el tamaño de la apertura y, a su vez, de la resolución espacial.

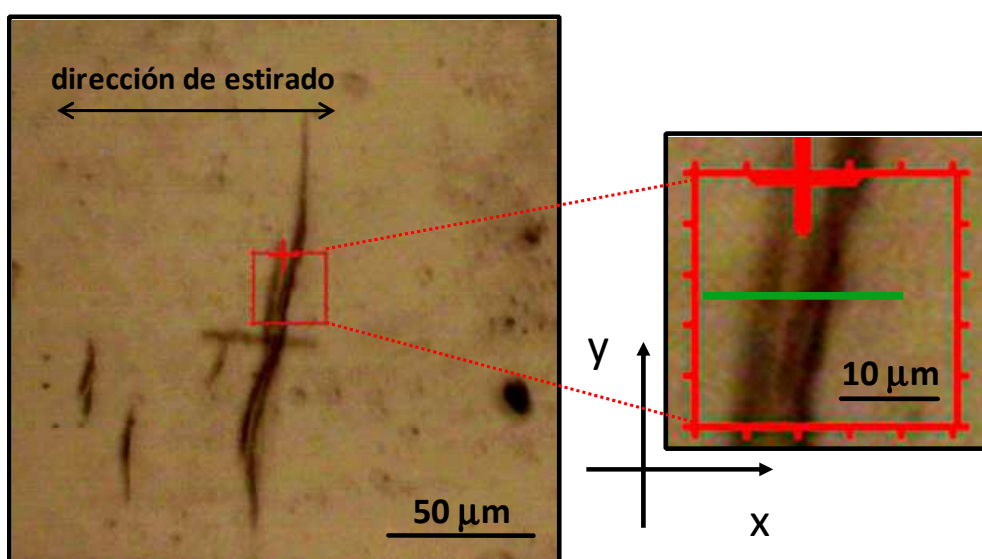


Figura 5.9 Imagen óptica de la grieta en PET estudiada por MIRAS. El área cartografiada se corresponde con el cuadrado rojo mientras que el mapa lineal se corresponde con la línea verde.

En el caso del mapa lineal (línea verde de la Figura 5.9), se utilizó un objetivo Schwarzschild 32× y se empleó una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un número

de acumulaciones de 256. En este caso el tamaño de apertura utilizado fue de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ adquiriendo espectros en pasos de $1 \mu\text{m}$ (*oversampling*).

5.3.2 Resultados y discusión

El estudio de la orientación de las cadenas poliméricas se realizó mediante el cálculo de la razón dicróica en cada punto construyendo de este modo mapas dicróicos para las bandas a 872 cm^{-1} (modo de deformación fuera del plano de los C-H del anillo), 1340 cm^{-1} (modo *wagging* CH_2) y 1578 cm^{-1} (modo de deformación del anillo) [18-20]. La banda a 872 cm^{-1} presenta dicroísmo perpendicular ($D \leq 1$) mientras que las otras dos bandas presentan dicroísmo paralelo ($D \geq 1$). En la Figura 5.10 se muestran los espectros polarizados en las direcciones paralela, A_{\parallel} , y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de deformación en la

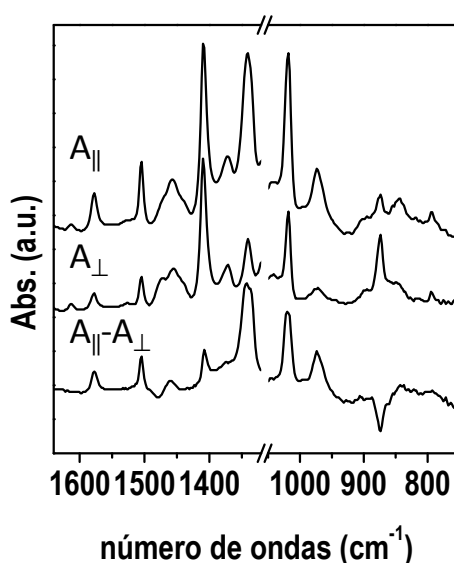


Figura 5.10 Espectros polarizados en las direcciones paralela, A_{\parallel} , y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y espectro diferencia, $A_{\parallel} - A_{\perp}$, en la posición ($10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$). Condiciones: Objetivo: 32 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

posición (10 μm , 10 μm). Con la intención de resaltar el dicroísmo de cada una de las bandas utilizadas para el estudio de la orientación, se presenta el espectro diferencia, $A_{\parallel}-A_{\perp}$ en la misma posición.

En la Figura 5.11 se presentan los mapas dicroicos que se construyeron a partir de los espectros polarizados para cada una de las bandas utilizadas para el estudio de la orientación de las cadenas poliméricas en el interior de la grieta. La razón dicroica, D , de las bandas a 872 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} proporciona información de los segmentos tereftaloilo de las cadenas de PET. Observamos que en el

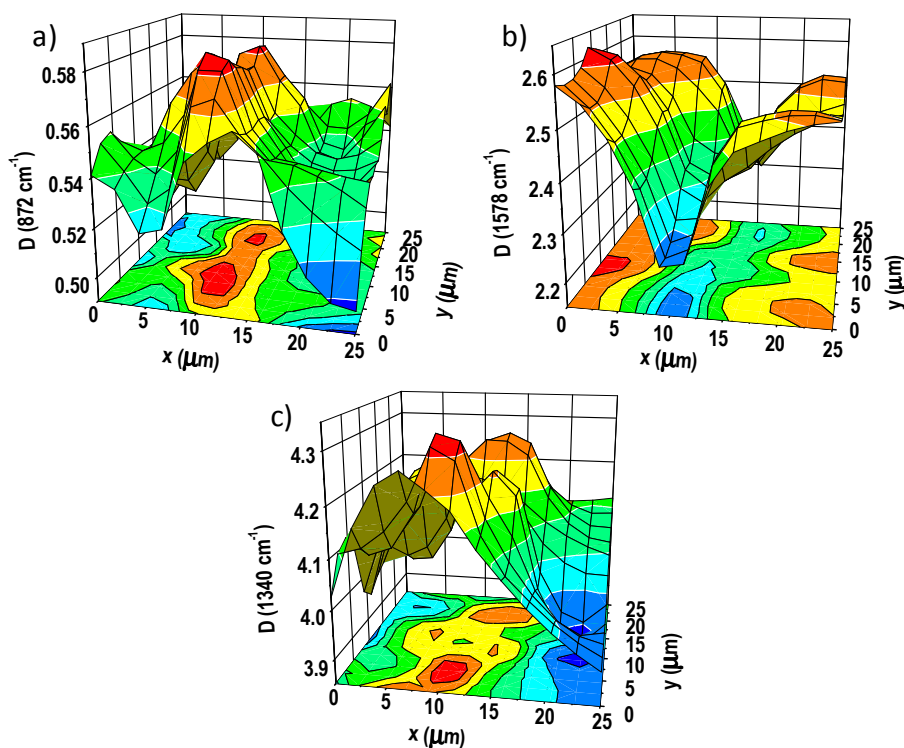


Figura 5.11 Mapas dicroicos para: a) modo de deformación fuera del plano de los C-H del anillo (872 cm^{-1}), b) modo de deformación del anillo (1578 cm^{-1}) y c) modo *wagging* CH_2 (1340 cm^{-1}).

interior de la grieta el valor de D para la banda a 872 cm^{-1} aumentó (Fig. 5.11a) mientras que para la banda a 1578 cm^{-1} disminuyó (Fig. 5.11b). Teniendo en cuenta el carácter dicroico opuesto de cada una de ellas, los resultados obtenidos indican que la orientación promedio de las secciones tereftaloílo ha cambiado en el interior y alrededores de la microfractura con respecto a la dirección de estirado. En el caso de la banda a 1340 cm^{-1} , que está relacionada con las porciones etilénicas del segmento glicólico de las cadenas, el valor de D aumentó en el interior de la grieta con respecto al valor obtenido en el área circundante (Fig. 5.11c), lo que sugiere un aumento de la orientación de las secciones etilénicas en la dirección de estirado en el interior de la microfractura.

En el supuesto de que la formación de la microfractura involucre un proceso de escisión de cadenas, dicha ruptura tendrá lugar en los segmentos glicólicos que constituyen la parte “débil” de las cadenas desde un punto de vista de fortaleza de los enlaces. De este modo, es posible que alrededor de la grieta una fracción de los segmentos tereftaloílo inicialmente orientados preferencialmente en la dirección de estirado pierdan orientación puesto que no estarán sometidos a tensión. Sin embargo, en el caso de las cadenas rotas tampoco experimentaría tensión la parte etilénica en la dirección de estirado, hecho que parece contradecir el resultado del dicroísmo obtenido para la banda a 1340 cm^{-1} . Por el contrario, si la formación de la grieta involucra una rotación y fragmentación de cristales de PET, también se explicarían los cambios en los modos asociados a los anillos aromáticos, y es evidente que el desarrollo de microfracturas puede deberse a una combinación compleja de ambos procesos.

En este punto es necesario resaltar que con el tamaño de apertura empleado, la información que se obtiene procede no sólo del interior de la grieta sino también de sus alrededores. Desafortunadamente, para las bandas analizadas, el

uso de aperturas menores implica una disminución de la relación señal-ruido sin obtener un incremento de la resolución espacial debido a efectos de difracción.

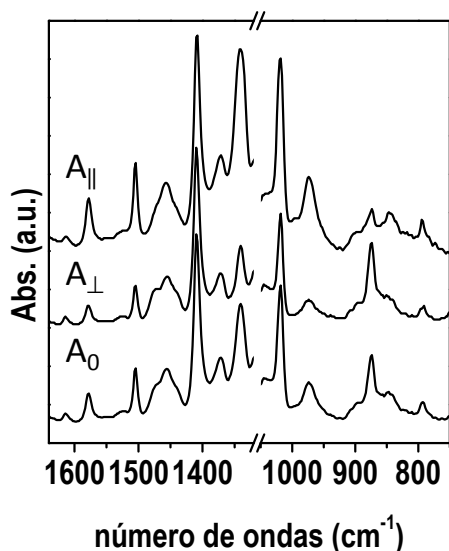


Figura 5.12 Espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado y espectro de factor estructural, $A_0 = (A_{||} + 2A_{\perp})/3$, en la posición (20 μm , 15 μm). Condiciones: Objetivo: 32 \times ; Resolución espectral: 4 cm^{-1} ; Número de acumulaciones: 64.

Para profundizar más en esta cuestión, se realizó un análisis de los cambios conformacionales a partir de los espectros polarizados mediante el cálculo en cada punto de los espectros de factor estructural, que debido a la simetría cilíndrica de la deformación aplicada adoptan la forma $A_0 = (A_{||} + 2A_{\perp})/3$ [33], y el posterior análisis de dichos espectros en cada punto espacial. En la Figura 5.12 se presentan los espectros polarizados en las direcciones paralela, $A_{||}$, y perpendicular, A_{\perp} , a la dirección de estirado de la muestra así como el espectro de factor estructural construido a partir de ellos, A_0 , en la posición (20 μm , 15 μm).

En la Figura 5.13 se presenta el mapa espectral construido para la relación de las bandas a 1340 cm^{-1} y 1371 cm^{-1} , que se corresponden con modos *wagging* CH_2 [18-20]. De acuerdo al modelo estructural de tres fases propuesto para el PET [34], que se traduce espectroscópicamente en la posibilidad de emplear una “base espectral” de tres elementos que describen la distribución conformacional del sistema (Capítulo 4; Apartado 4.4) [21, 35], la banda a 1340 cm^{-1} está relacionada conjuntamente con las conformaciones TC (estructura conformacional todo *trans*: tTtT_B) y TX (estructura en que las secciones etilénicas se encuentran en conformación *trans* y el resto de la cadena en conformaciones desordenadas: xTx) mientras que la banda a 1370 cm^{-1} tiene en cuenta la estructura G (estructura en que la parte etilénica se encuentra en conformación *gauche*: xGx). Así, la razón entre ambas bandas proporciona información sobre la relación entre conformaciones *trans* y *gauche* de las

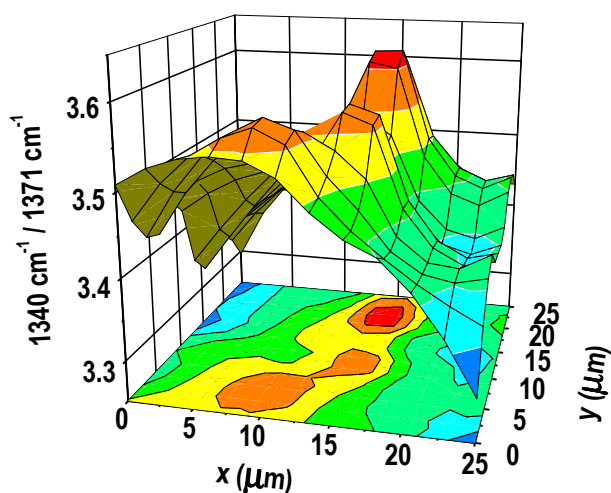


Figura 5.13 Mapa para la relación de bandas correspondientes a los modos *wagging* CH_2 (1340 cm^{-1} : estructuras conformacionales TX+TC; 1370 cm^{-1} : estructura conformacional G)

secciones etilénicas de las cadenas poliméricas encontrándose que la razón entre estas bandas aumentó en el interior de la grieta, mostrando que la conformación *trans* de los segmentos etilénicos de las cadenas se ven favorecidos en el interior de la grieta a expensas de la conformación *gauche*.

Con la intención de profundizar en el entendimiento de los cambios conformacionales que se produjeron en la grieta, se realizó un análisis más detallado mediante la deconvolución en cada punto de la región espectral correspondiente a los modos *bending* CH₂ (1420 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹). La banda ancha que aparece en esta parte del espectro está formada por cinco picos atribuidos a los modos *bending* CH₂ y que se corresponden con diferentes estructuras conformacionales (1440 cm⁻¹ y 1455 cm⁻¹: conformación G; 1461 cm⁻¹ y 1476 cm⁻¹: conformación TX; 1471 cm⁻¹: conformación TC) [21, 35]. Así, mediante la deconvolución de esta región espectral es posible obtener el porcentaje de cada una de las estructuras conformacionales presentes en la muestra a través del cálculo de la razón entre el área de los picos asociados a cada una de las estructuras y el área total de la banda. Para la deconvolución de esta banda se usó el software *PeakFit 4.1* y se utilizaron curvas gaussianas y una línea base recta. En la Figura 5.14 se presenta la deconvolución realizada de esta región espectral en la posición (20μm, 15μm). Por claridad, se han excluido en esta figura las contribuciones provenientes de las bandas a 1410 cm⁻¹ y a 1505 cm⁻¹, aunque sí se consideraron en el proceso de deconvolución. Los mapas construidos a partir del cálculo porcentual de las conformaciones adoptadas en la grieta se presentan en la Figura 5.15.

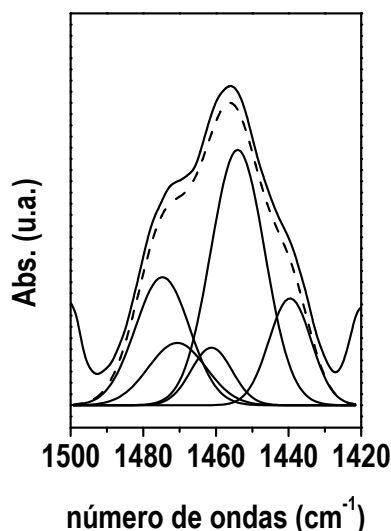


Figura 5.14 Deconvolución de la región espectral correspondiente a los modos de vibración *bending* de los CH₂ de la parte etilénica del PET en la posición (20μm, 15μm). La línea discontinua representa el resultado de la deconvolución.

Se observó que la estructura conformacional G (Fig. 5.15a) es la mayoritaria en toda el área analizada, como cabe esperar para una muestra de PET enfriada rápidamente desde el fundido, lo que previene la cristalización, y estirada a velocidades bajas de deformación. Por otro lado, la conformación de cadena extendida, que es la que adoptan las cadenas que forman parte de la estructura cristalina (Fig. 5.15b), esto es, TC, está presente en un valor alrededor del 10% en toda la región inspeccionada. Respecto a los cambios en la microfractura, se observó un aumento de la estructura conformacional TC en su interior, aunque no de forma homogénea, lo que tiene que ver con que la fuerza externa aplicada para producir la deformación del material no tiene necesariamente que transferirse de forma homogénea a las heterogeneidades locales presentes en el material, como son las grietas. Por otro lado, el porcentaje de conformación TX

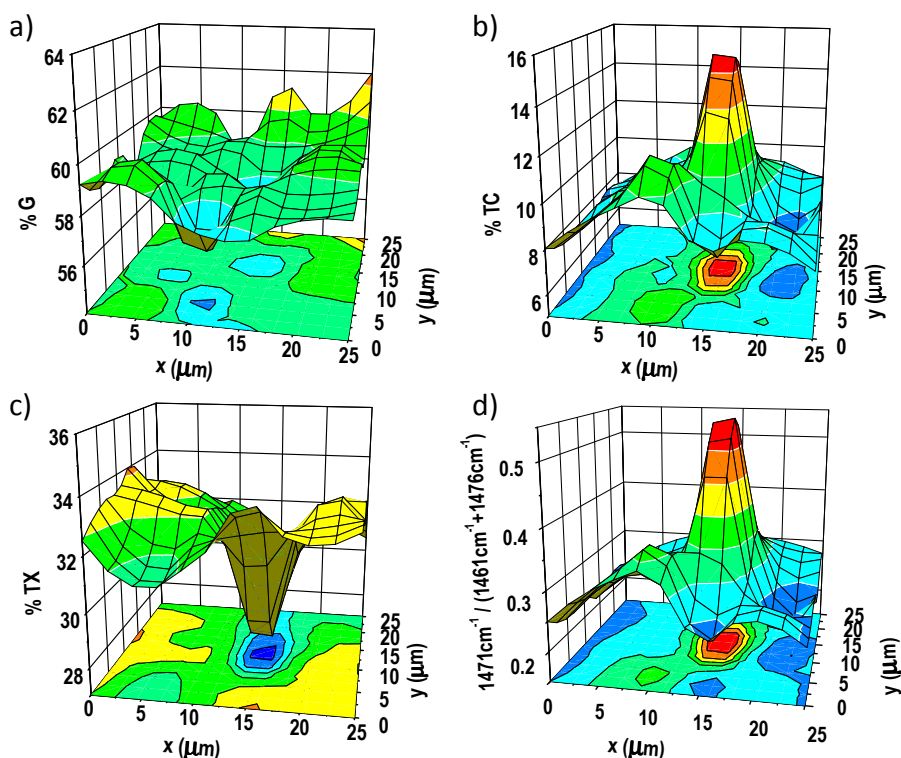


Figura 5.15 Análisis de los modos *bending* CH₂: a) conformación G ($A(1440\text{ cm}^{-1}+1455\text{ cm}^{-1})/A[1420-1500]\text{cm}^{-1}$); conformación TC ($A(1471\text{ cm}^{-1})/A[1420-1500]\text{cm}^{-1}$); c) conformación TX ($A(1461\text{ cm}^{-1}+1476\text{ cm}^{-1})/A[1420-1500]\text{cm}^{-1}$); d) razón TC/TX ($A(1471\text{ cm}^{-1})/A(1461\text{ cm}^{-1}+1476\text{ cm}^{-1})$)

disminuyó en la grieta (Fig. 5.15c) y mostró un comportamiento opuesto que TC, esto es, disminuyó más en los puntos en que el aumento de TC fue mayor y viceversa. Es cierto también que el porcentaje de conformación G disminuyó en las posiciones en que TC aumentó, de acuerdo con los resultados obtenidos para la razón entre las bandas a 1340 cm^{-1} y 1371 cm^{-1} , sin embargo el porcentaje de la estructura G cambia menos que lo que cambia el porcentaje de TC. Para poner de manifiesto que el cambio observado en TC se debe fundamentalmente a la transformación de la estructura TX, en la Figura 5.15d se presenta la relación

entre estas dos estructuras conformacionales observándose un gran acuerdo entre la variación en el porcentaje de TC y la razón entre TC y TX, indicando que la estructura TC sufrió un aumento en detrimento, fundamentalmente, de la estructura TX.

Estos hechos en conjunto ponen de manifiesto que en el interior y los alrededores de la microfractura se ve favorecida la conformación de cadena extendida a partir de la transformación conformacional de las cadenas que previamente poseían una conformación *trans* de los segmentos etilénicos. Los resultados obtenidos indican que en el interior de la microfractura se produjo un aumento de la cristalinidad, asociada a la conformación TC. De esta forma, los cambios conformacionales observados se atribuyeron a un proceso de endurecimiento por tensión (*stress-hardening*) local en el que todas las cadenas se ven obligadas a adoptar la conformación de cadena extendida desarrollando cierta cristalinidad de forma previa a la ruptura del material.

Para obtener mayor información sobre la cristalinidad del PET en la región de la microfractura se examinó la región espectral comprendida entre 2800 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} . Esta región contiene bandas relacionadas con las secciones etilénicas de las cadenas de PET, en concreto, los modos *stretching* CH, así como armónicos y modos de combinación. Entre ellas, la banda que aparece alrededor de 3430 cm^{-1} se corresponde con el primer armónico del modo *stretching* del carbonilo, $\nu\text{ C=O}$, cuya anchura está relacionada con la cristalinidad del PET [21].

El hecho de que esta región espectral se encuentre a mayor frecuencia permite trabajar con aperturas menores, ya que la resolución espacial en un sistema no confocal se correspondería con resoluciones espaciales aproximadas de entre $3.6\text{ }\mu\text{m}$ y $2.8\text{ }\mu\text{m}$ y de entre $1.8\text{ }\mu\text{m}$ y $1.4\text{ }\mu\text{m}$ en el caso en que se utilice

una configuración de aperturas confocal. Sin embargo, se observó que el límite del tamaño de apertura mínimo que permitiera obtener una relación señal-ruido adecuada en un tiempo razonable era de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ en modo no confocal. Por tanto, se adquirieron mapas lineales a cada polarización a través de la grieta (línea verde de la Figura 5.9) usando una apertura de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ en pasos de $1 \mu\text{m}$ (*oversampling*). A partir de los espectros polarizados recogidos se construyeron los espectros de factor estructural. En la Figura 5.16a se presenta un espectro de factor estructural fuera de la microfractura, en la posición $x=0 \mu\text{m}$ del mapa lineal, donde se han identificado las bandas que aparecen en la región espectral entre 2800 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} .

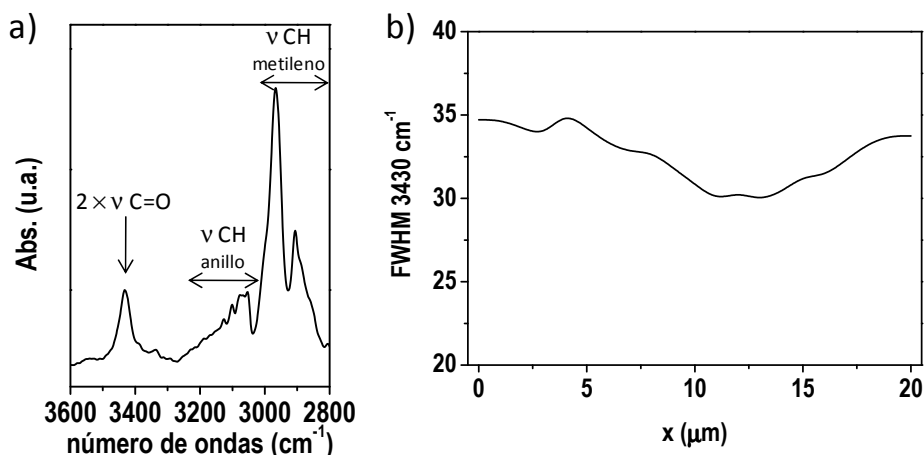


Figura 5.16 a) Espectro de factor estructural en la posición $x=0 \mu\text{m}$; b) Anchura a mitad de altura del primer armónico del modo *stretching* del carbonilo (3430 cm^{-1}) a través de la microfractura.

En la Figura 5.16b se presenta la anchura a media altura del primer armónico del modo *stretching* del carbonilo a través de la microfractura. Se observa una ligera disminución de dicha anchura en la zona correspondiente al interior de la grieta poniendo de manifiesto el desarrollo de cierto grado de cristalinidad en el

interior de la microfractura, en concordancia con el aumento observado de conformación TC.

Por otra parte, en esta región espectral se observaron otras variaciones en los espectros (Fig. 5.17a), en particular un aumento de dos bandas estrechas centradas a 2855 cm^{-1} y 2927 cm^{-1} , que se deben a modos *stretching* CH_2 , correspondiéndose la primera a la vibración simétrica y la segunda a la antisimétrica [36], y la aparición de unas bandas anchas a 3280 cm^{-1} y a 3540 cm^{-1} . La primera de ellas se podría atribuir al modo *stretching* del enlace O-H en grupos carboxilo (COOH) mientras que la segunda podría corresponderse con el modo *stretching* del enlace O-H de grupos hidroxilo (OH) [36].

En la Figura 5.17b se presenta la razón entre la intensidad de estas cuatro bandas y la intensidad para el primer armónico del carbonilo (3430 cm^{-1}) a través de la microfractura mostrando el aumento en la intensidad de estas bandas en el interior de la grieta.

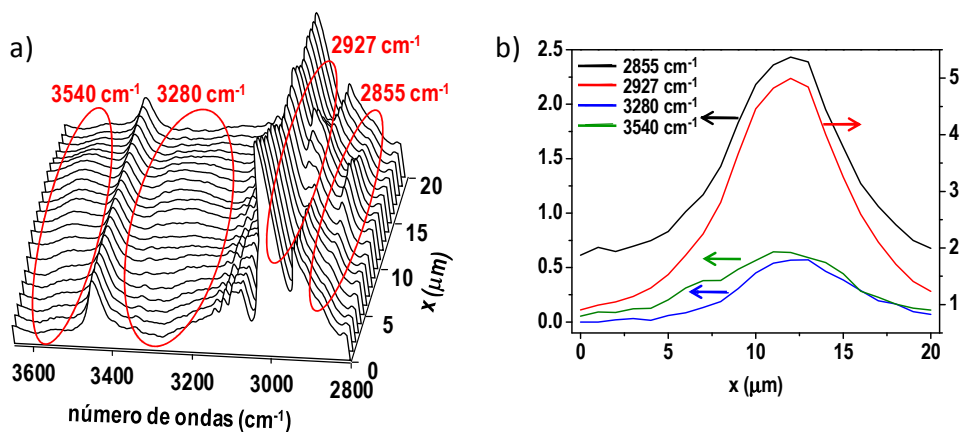


Figura 5.17 a) Espectros de factor estructural a través de la grieta normalizados a la intensidad del sobretono del carbonilo (3430 cm^{-1}); b) Intensidad de los modos *stretching* CH_2 simétrico y antisimétrico (2855 cm^{-1} y 2927 cm^{-1} , respectivamente) así como de COOH (3280 cm^{-1}) y OH (3540 cm^{-1}) normalizados a la intensidad del sobretono del carbonilo (3430 cm^{-1}).

El aumento en la intensidad de estas bandas, particularmente la aparición de las bandas anchas a 3280 cm^{-1} y a 3540 cm^{-1} , podría estar asociada a la escisión de cadenas poliméricas en el interior de la grieta, ya que los grupos hidroxilo y carboxilo se generan típicamente en procesos de degradación de poliésteres [37, 38]. Al igual que en la degradación hidrolítica de PET [39], es de esperar que una degradación mecánica produzca la ruptura de las cadenas en las secciones etilénicas, pudiendo formarse grupos hidroxilo y carboxilo debido a la presencia de agua en el ambiente.

Por otra parte, estudios sobre la degradación mecánica de fibras de PET realizados mediante espectroscopia de resonancia paramagnética de electrón (EPR) han descrito la formación de radicales peróxido al deformar los materiales en aire y enfriarlos rápidamente mediante la inmersión de los mismos en nitrógeno líquido [40]. Las frecuencias típicas a las que aparecen los hidroperóxidos oscilan entre los 3450 cm^{-1} y los 3530 cm^{-1} [36].

Sin embargo, el origen del aumento en la intensidad del doblete observado a 2855 cm^{-1} y 2927 cm^{-1} , no se explica como consecuencia de escisión de las cadenas poliméricas. No podemos descartar la posibilidad de que se deban a una micro contaminación en el interior de la microfractura debido a ácidos grasos, ya que estas bandas son muy similares a las observadas en largas cadenas metilénicas en este tipo de sustancias [41]. Aún así, el hecho de que la contaminación esté presente sólo en el interior de la microfractura y no en los alrededores sugiere que el aumento observado podría estar relacionado con la microfractura en sí misma. A pesar de la complicación en la interpretación de esta región espectral, los datos obtenidos ponen de manifiesto la excelente resolución espacial que es posible alcanzar mediante la técnica MIRAS y la capacidad de dicha técnica para discriminar espacialmente heterogeneidades del orden de la micra.

5.4 ESTUDIO MIRAS DE LA DEFORMACIÓN DE PET EN TIEMPO REAL

Como se ha comentado en la introducción, el alto brillo que posee la radiación sincrotrón posibilita la obtención de espectros con una elevada relación señal-ruido, lo que reduce notablemente el tiempo de adquisición de los mismos. De esta forma, es posible estudiar procesos tales como la deformación de polímeros en tiempo real.

El proceso de deformación en polímeros, que se ha comentado de forma detallada en el Capítulo 4, está íntimamente relacionado con el carácter viscoelástico de estos materiales, de manera que tanto variables internas del material tales como el peso molecular, el grado de cristalinidad o la orientación, así como variables externas como la temperatura, la humedad o la carga, tienen un marcado efecto en la forma en que se produzca la deformación. Además, el proceso de deformación está íntimamente relacionado con las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos que dependen en última instancia de su estructura a nivel molecular así como de la manera en que se produzca el reordenamiento de las cadenas y estructuras poliméricas durante la aplicación de una fuerza externa.

El estudio del proceso de deformación en materiales poliméricos mediante espectroscopia IR se ha realizado comúnmente produciendo la deformación de los mismo paso a paso, esto es, de forma discontinua [27, 42, 43]. Asimismo, utilizando FTIR y Raman en experimentos reoópticos se ha estudiado la deformación en tiempo real [44-46]. Sin embargo, la resolución espacial que permite la técnica MIRAS posibilita el estudio del fenómeno de deformación en tiempo real con una discriminación espacial elevada. En esta sección se describe

el diseño y aplicación de un dispositivo para la realización de medidas de deformación en tiempo real mediante MIRAS.

5.4.1 Experimental

Para el estudio del proceso de deformación de PET se diseñó y fabricó en colaboración con la línea *SMIS* del sincrotrón *SOLEIL* un dispositivo extensor que permite someter a deformación uniaxial a los materiales que se desea inspeccionar y que es posible acoplar a la plataforma de los microscopios de que dispone la línea *SMIS* para la medida de MIRAS. Un esquema del dispositivo* se presenta en la Figura 5.18.

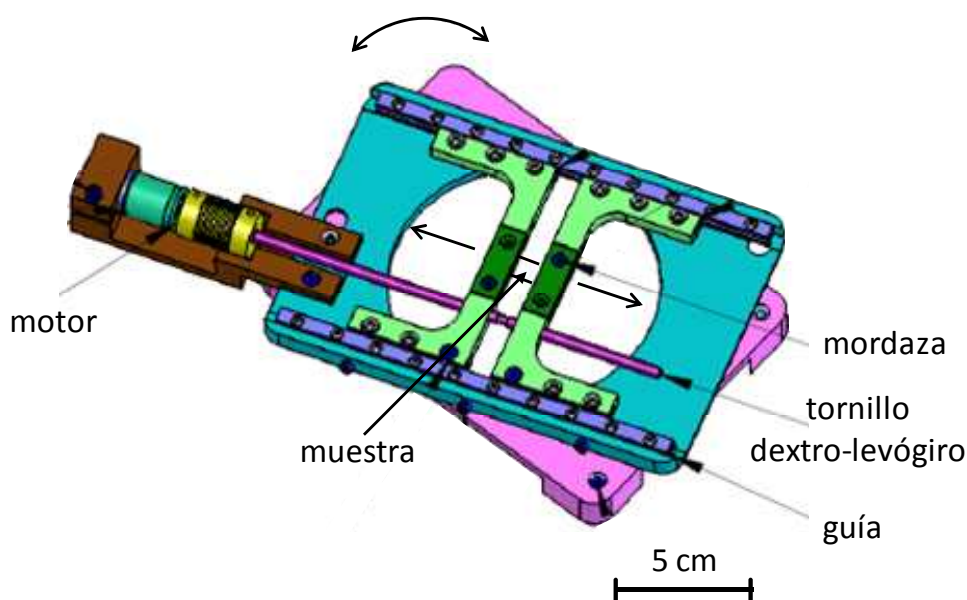


Figura 5.18 Representación esquemática del dispositivo extensor diseñado para la realización de MIRAS mientras se somete al material a deformación uniaxial.

La característica fundamental del diseño radica en el uso de un único motor que mediante el empleo de un tornillo dextro-levógiro mueve simultáneamente

* Debido a las condiciones de confidencialidad del sincrotrón *SOLEIL*, no es posible reproducir el diseño detallado del dispositivo extensor.

las dos mordazas, evitando la necesidad de sincronizar el movimiento de dos motores y reduciendo considerablemente el tamaño del dispositivo, fundamental teniendo en cuenta que la distancia de trabajo de los objetivos Schwartzchild en modo de transmisión es muy reducida. El motor al que fue acoplado el dispositivo permite variar la velocidad de deformación en un rango comprendido entre 60 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 30 mm/min . El ancho máximo de muestra que se puede emplear es de 20 mm y el extensor alcanza una distancia máxima entre mordazas de 70 mm. Además, el dispositivo puede rotarse sobre la plataforma de los microscopios para posicionar la muestra en la dirección adecuada respecto a la dirección de polarización del haz incidente.

Utilizando el dispositivo diseñado, se procedió a estudiar la deformación en PET en tiempo real. Para ello, se obtuvieron espectros, mientras se sometió a películas finas de PET a deformación uniaxial a una velocidad de 1 mm/min . Los espectros se adquirieron utilizando un objetivo Schwarzschild 32 \times y apertura de 15 \times 15 μm^2 con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y un número de acumulaciones de 8. Estas condiciones permitieron adquirir un espectro cada 4.3 segundos, que se corresponde con una deformación del 0.55% a la velocidad empleada, con una excelente relación señal-ruido. Asimismo se utilizó la polarización intrínseca del haz de luz sincrotrón para lo que se estudiaron dos muestras de PET produciendo la deformación de la primera de ellas en la dirección paralela a la de la polarización intrínseca del haz incidente y deformando la segunda en la dirección perpendicular. Estos experimentos se llevaron a cabo en la rama ER de la línea SMIS.

5.4.2 Resultados y discusión

El proceso de deformación de PET a temperatura ambiente tiene lugar de forma dúctil, esto es, mediante la formación de un cuello de deformación y

marca la frontera espacial entre la región que ha sufrido deformación elástica y la que ha experimentado deformación plástica. Así, es en el cuello de deformación donde se produce el reordenamiento de las cadenas poliméricas que devienen orientadas en la dirección en que se aplica la deformación.

La posición de la muestra en que aparece el cuello de deformación depende de variables internas del material (cristalinidad, orientación...) así como de heterogeneidades generadas durante la preparación de las muestras (pequeñas diferencias de espesor entre unas zonas y otras, presencia de defectos...) por lo que predecir el lugar donde se iniciará el cuello es extremadamente complicado. A este respecto, para que en las muestras estudiadas el cuello de deformación atravesara el punto de iluminación de la muestra a valores de deformación iguales, se procedió a generar el cuello y posteriormente posicionar el cuello de deformación a una distancia de 60 μm del punto de iluminación. De esta forma se observó que a una deformación aproximada del 10 % el cuello atravesaba el punto de iluminación de la muestra.

Evidentemente, el hecho de emplear dos muestras distintas hace inviable el estudio del dicroísmo, por lo que es necesario emplear una normalización con otro banda del espectro, en este caso la banda a 1410 cm^{-1} , debida a modos *stretching* de los enlaces C-C del anillo [18-20] y, aunque presenta dicroísmo paralelo, el dicroísmo de esta banda es muy pequeño [21], por lo que se ha utilizado como banda de referencia. En la Figura 5.19 se presentan los espectros correspondientes a la deformación de PET con la polarización del haz incidente en las direcciones paralela (Fig. 5.19a) y perpendicular (Fig. 5.19b) a la dirección de deformación normalizados al área de la banda a 1410 cm^{-1} .

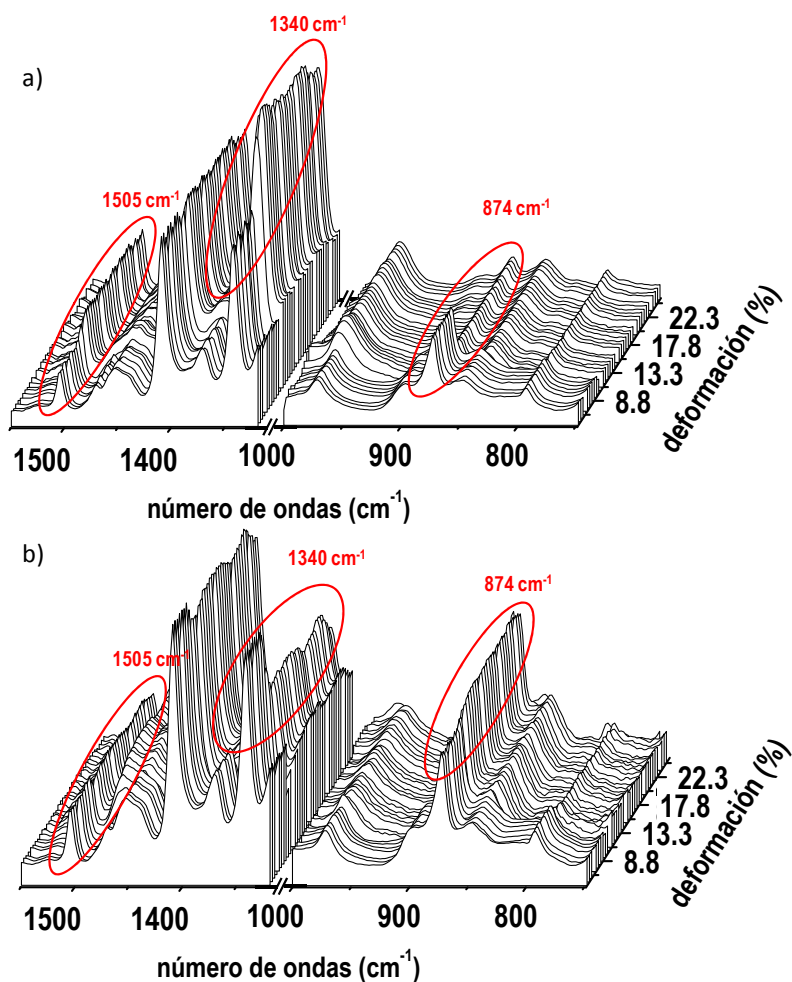


Figura 5.19 Espectros adquiridos durante la deformación de PET en las direcciones a) paralela y b) perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente, normalizados al área de la banda a 1410 cm^{-1} .

Los espectros obtenidos presentan una excelente relación señal-ruido y se observa que a partir de un valor de deformación de alrededor del 10 % aparecen cambios en las intensidades relativas de diversas bandas. El valor de deformación del 10 % se corresponde con el valor para el que el cuello de

deformación generado en las muestras de PET atraviesa el punto de iluminación de la muestra.

En la Figura 5.20 se representa la razón entre el área de las bandas a 874 cm^{-1} (modo de deformación fuera del plano de los C-H del anillo), 1340 cm^{-1} (modo *wagging* CH₂) y 1505 cm^{-1} (modo de deformación del anillo) [18-20] y la banda a 1410 cm^{-1} tanto para la muestra que se sometió a deformación en la dirección paralela a la polarización de la luz incidente como para la muestra que se deformó en la dirección perpendicular. La banda a 874 cm^{-1} presenta dicroísmo perpendicular mientras que las otras dos bandas analizadas presentan dicroísmo paralelo.

Cuando la deformación se produjo en la dirección paralela a la polarización de la luz incidente se observó un aumento de la razón entre las bandas a 1340 cm^{-1} y 1505 cm^{-1} y la banda que se usó como referencia (1410 cm^{-1}) así como una disminución de la razón de la banda a 874 cm^{-1} , como es de esperar. Para la muestra que se sometió a deformación en la dirección perpendicular los resultados obtenidos fueron los opuestos, esto es, una disminución de la razón entre las bandas a 1340 cm^{-1} y 1505 cm^{-1} y la banda que se usó de referencia y un aumento de la razón de la banda a 874 cm^{-1} . Estos resultados demuestran la orientación preferencial tanto de las secciones etilénicas (banda a 1340 cm^{-1}) como de las porciones tereftaloílo (bandas a 874 cm^{-1} y 1505 cm^{-1}) de las cadenas poliméricas de PET en la dirección en que se produjo la deformación a partir de la formación del cuello de deformación, como se había observado previamente en el Capítulo 4.

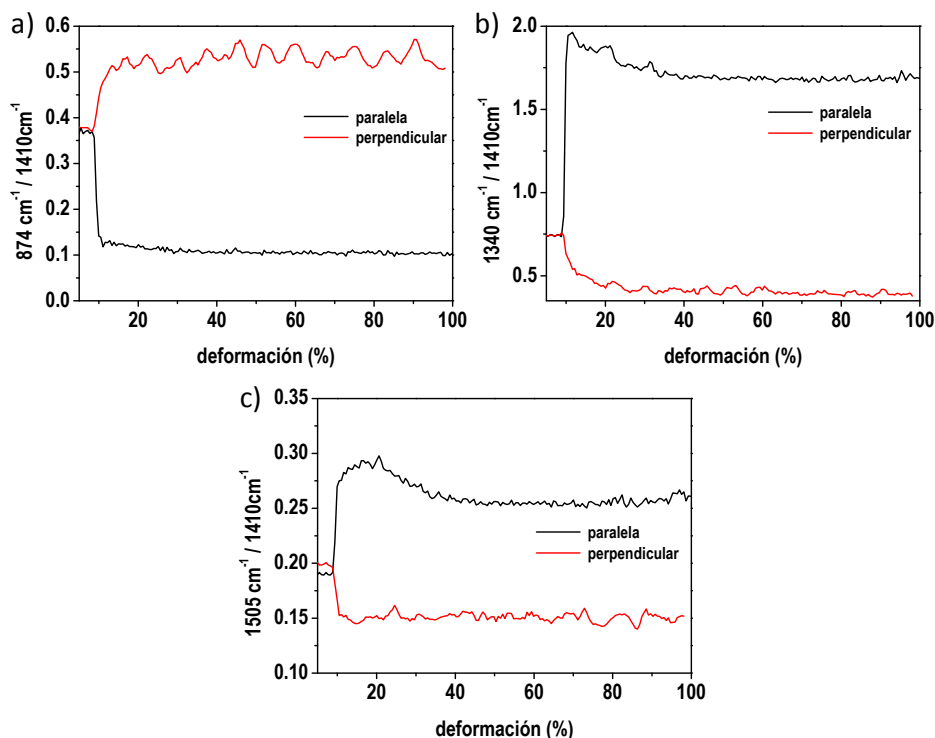


Figura 5.20 Razón entre las bandas a) 874 cm⁻¹, b) 1340 cm⁻¹ y c) 1505 cm⁻¹ y la banda a 1410 cm⁻¹ en función de la deformación con la polarización incidente en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de estirado.

Aunque estos experimentos abren el camino a la posibilidad de estudiar procesos en tiempo real mediante MIRAS, ya que permite la obtención de espectros con una elevada relación señal-ruido en tiempos relativamente cortos, se manifiestan una serie de dificultades que hay que superar para poder acoplar este tipo de análisis a una línea de sincrotrón. En primer lugar, se observa en la muestra estirada en dirección perpendicular a la polarización del haz una serie de oscilaciones en la intensidad de las bandas que son debidas a movimientos laterales durante el proceso de estirado. Estos son difíciles de predecir, y se necesita un sistema de monitorización de forma simultánea, mediante video o

dispersión láser, acoplado a la plataforma motorizada del microscopio para compensar este tipo de variaciones. En segundo lugar, aunque los datos obtenidos contienen información de la variación en la orientación de las cadenas poliméricas durante la formación del cuello, en realidad el experimento actual ha monitorizado el paso del cuello a través de una apertura de dimensiones reducidas que ha ocurrido en una ventana de aproximadamente 18 s. En estas condiciones, no se puede garantizar que los datos corresponden únicamente a dicho proceso y en este lugar, por lo que aunque se observa en tiempo real no se puede extraer información sobre el proceso en el momento que ocurre. De nuevo como solución se plantea el acoplamiento de un sistema que permite la localización y mantenimiento de una posición precisa en la muestra durante la formación del cuello. Se considera esta metodología imprescindible para la realización de experimentos dinámicos a alta resolución espacial donde el punto de interés es móvil durante el experimento. El desarrollo de un sistema de estas características está siendo considerado para su implementación en la línea.

5.5 APLICACIÓN DE MIRAS CON MODULACIÓN DE LA POLARIZACIÓN AL ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA CRISTALINA EN iPP

Hasta ahora, los estudios que aprovechan la polarización intrínseca de la radiación sincrotrón han proporcionado importante información sobre anisotropía con una elevada resolución espacial, como se ha descrito anteriormente (Apartado 5.3). Sin embargo para la obtención de la razón dicróica es necesaria la adquisición por separado de los espectros con la polarización en direcciones paralela y perpendicular, lo que implica, cuando se utiliza la radiación sincrotrón, que la muestra debe rotarse y posicionarse meticulosamente para adquirir dichos espectros en el mismo punto espacial.

Además, puesto que los espectros paralelo y perpendicular se obtienen por separado, entre la medida de uno y otro pueden producirse fluctuaciones instrumentales que afecten a los espectros. Por último, como se ha puesto de manifiesto en la sección anterior, si se quiere estudiar algún fenómeno en tiempo real, el dicroísmo es inaccesible. Una alternativa a estos problemas consiste en el acoplamiento de la técnica MIRAS con un sistema de modulación de la polarización, denominado PM-MIRAS [47], aunque la introducción de elementos ópticos disminuye notablemente el flujo fotónico disponible y por tanto la relación señal-ruido.

A diferencia de la espectroscopia IR convencional, en la espectroscopia IR con modulación de la polarización, se obtienen dos espectros de forma simultánea mediante el uso de un modulador fotoelástico (PEM). Mediante transductores piezoeléctricos para comprimir y estirar el cristal, intrínsecamente anisotrópico, se genera una birrefringencia oscilante en el cristal PEM. La radiación que alcanza el PEM debe estar previamente polarizada linealmente, para lo que se utiliza un polarizador que se coloca con el eje óptico a un ángulo de 45° respecto del eje óptico del PEM. Cuando el desfase que introduce el PEM se corresponde con $\lambda/2$, el PEM varía a la luz polarizada linealmente entre dos ejes ortogonales una frecuencia elevada. Cada medida da lugar a dos espectros, denominados espectro diferencia, $I_{\text{dif}}=I_{\parallel}-I_{\perp}$, y espectro suma, $I_{\text{sum}}=I_{\parallel}+I_{\perp}$, que constituye el espectro del fondo (*background*), y mediante la razón entre estos dos espectros se obtiene lo que corresponde al espectro de diferencia dicroico, denominado aquí espectro PMDD.

En el caso de PM-MIRAS es necesario tener en cuenta las propiedades intrínsecas de polarización que posee la luz sincrotrón para la colocación correcta del polarizador de manera que se aproveche la mayor parte del flujo

fotónico disponible [48]. La combinación de las dos técnicas permite, por tanto, obtener información dicróica de las muestras con una elevada resolución espacial y eliminando tanto los posibles problemas de posicionamiento de la muestra o de fluctuaciones instrumentales, como la necesidad de obtener un espectro de fondo, si bien, a costa de disminuir el flujo fotónico y por tanto la relación señal-ruido.

Por otra parte, una de las características principales del polipropileno isotáctico, iPP, es la existencia de polimorfismo, presentando, en función de la historia termomecánica a que se ha sometido y la presencia o no de agentes nucleantes, cuatro formas cristalinas distintas: la forma α monoclinica, la forma β trigonal, la forma γ ortorrómbica y la forma esméctica o mesomórfica [49]. Como se ha mencionado en el Capítulo 2, la forma α o monoclinica es la más estable y, por tanto, la más habitual cuando el iPP se cristaliza desde el fundido tanto en condiciones dinámicas como isoterma. La forma β o trigonal se produce en condiciones especiales de procesamiento tales como la cristalización bajo cizalla, la aplicación de gradientes de temperatura o mediante el uso de agentes nucleantes específicos. La forma cristalina β también aparece a menudo en pequeñas concentraciones durante condiciones de cristalización típicas de la forma α .

En condiciones habituales de cristalización, los polímeros desarrollan superestructuras cristalinas denominadas esferulitas que crecen de forma tridimensional a partir de un núcleo de cristalización. En películas finas estas estructuras pueden identificarse claramente mediante microscopía óptica polarizada. Las propiedades ópticas de las distintas formas cristalinas son distintas y, en general, mediante microscopía óptica polarizada se puede identificar la forma cristalina que poseen las superestructuras que se generan

durante la cristalización de iPP [50, 51]. Las morfologías cristalinas en que las cadenas se empaquetan en la forma α , que posee una celdilla unidad monoclinica, presentan una birrefringencia positiva aunque debido a la existencia de ramificación de las laminillas cristalinas durante el crecimiento de las morfologías cristalinas, la birrefringencia de estas estructuras es pequeña. Las superestructuras cristalinas en que las cadenas presentan un ordenamiento cristalino tipo β (celdilla unidad trigonal), poseen birrefringencia negativa y la ausencia de ramificación de las laminillas cristalinas durante el crecimiento de las morfologías cristalinas hace que la intensidad de la birrefringencia sea relativamente alta. En la Figura 5.21a se presenta un ejemplo de esferulitas tipo α y β en una película de iPP. La microespectroscopia IR también ha sido empleada para identificar la forma cristalina que poseen las superestructuras generadas durante la cristalización de iPP [52, 53] y más recientemente se ha utilizado la espectroscopia Raman [54].

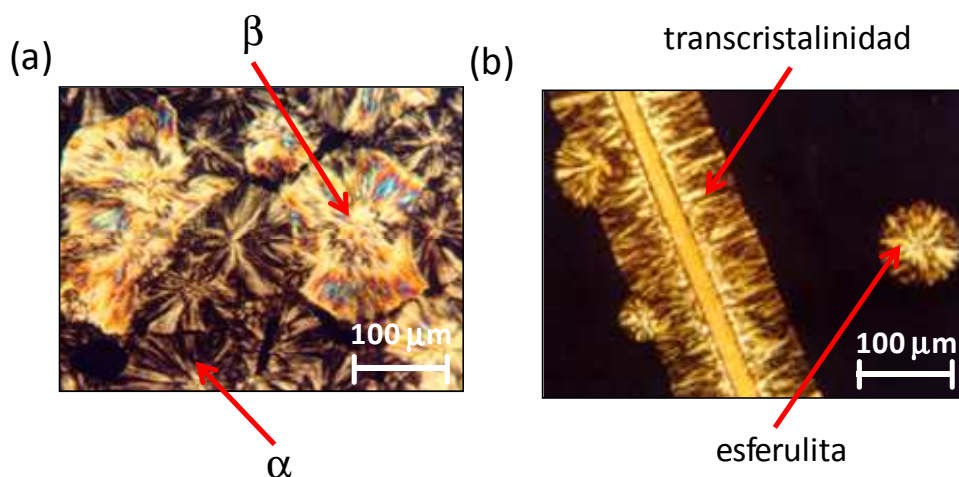


Figura 5.21 a) Microscopía óptica polarizada de una película de iPP en que se observan esferulitas tipo α y tipo β . b) Microscopía óptica polarizada de la morfología transcristalina tipo α en iPP.

Por otra parte, existe otro tipo de crecimiento cristalino epitaxial que da lugar a morfologías denominadas transcristalinas y que se producen cuando el iPP cristaliza en contacto con otro material, bien sea en la superficie de una lámina o en la superficie de una fibra [55], como se observa en la Figura 5.21b. En este caso, la superficie de la fibra proporciona una alta densidad de centros de nucleación heterogénea de forma que el crecimiento esferulítico se ve impedido por el congestionamiento de las estructuras en crecimiento resultando en un crecimiento de los cristales de forma perpendicular a la superficie de la fibra, esto es, con las cadenas orientadas en la dirección de la fibra. En el caso de iPP, el polimorfismo que presenta este polímero da lugar a diferentes tipos de transcristalinidad según la forma cristalina en que se empaqueten las cadenas poliméricas.

En condiciones quiescentes se desarrolla una estructura α -transcristalina en que el empaquetamiento de las cadenas poliméricas tiene lugar de acuerdo a la estructura cristalina tipo α (monoclínica). La estructura cristalina α presenta un crecimiento de las laminillas caracterizado por la existencia de ramificación de las mismas, denominado *cross-hatching*, de manera que a partir de una laminilla primaria se generan laminillas cristalinas secundarias que forman un ángulo de 80° con la primaria [49, 51], a partir de las laminillas secundarias se generan laminillas terciarias que forman un ángulo de 80° con las secundarias y así sucesivamente. Se ha descrito que en la estructura α -transcristalina se produce un giro de las laminillas cristalinas de 90° en la zona adyacente a la fibra manteniéndose posteriormente una orientación constante a medida que la estructura continúa su crecimiento [56].

Aunque más difícil de obtener, también se ha descrito la existencia de transcristalinidad tipo γ (empaquetamiento en estructura triclínica) al cristalizar

iPP en presencia de fibras y bajo presión [57]. La estructura tipo γ se genera a partir de un núcleo tipo α [58] y se ha descrito la existencia de ramificación de las laminillas α - γ , esto es, la aparición de laminillas cristalinas secundarias con empaquetamiento en fase γ que forman un ángulo de 40° con laminillas primarias, que presentan una estructura cristalina tipo α [58, 59].

La estructura β -cilíndrica se desarrolla cuando durante la cristalización del iPP en presencia de fibras existe un campo de cizalla entre la fibra y el polímero, y habitualmente se puede generar de forma reproducible tirando de la fibra. De esta manera se ha demostrado mediante SEM y AFM que dicha cizalla provoca la aparición de centros de nucleación α , denominados *row-nuclei*, en la frontera que formaban polímero y fibra generando una fina capa de cristales α orientados a lo largo de la fibra [60]. Esta fina capa de cristales α posee la capacidad de generar centros de nucleación para cristales de la forma β produciendo una transición de la fase α a la β , denominada bifurcación de crecimiento, y dando lugar al crecimiento de la estructura β -cilíndrica en un rango de temperaturas en que la velocidad de crecimiento de la forma cristalina trigonal β es mayor que la de la forma α [61, 62]. Además de las evidencias morfológicas, este modelo de crecimiento de la estructura β -cilíndrica ha sido confirmado estructuralmente mediante microespectroscopia IR con radiación sincrotrón y microdifracción de rayos X [13]. Por otro lado, es importante destacar que el crecimiento de las laminillas cristalinas en la forma β se produce de manera radial, sin presencia de ramificación de las laminillas [50, 51].

Los estudios existentes mediante microespectroscopia IR sobre polimorfismo en iPP hasta la fecha han permitido la diferenciación de las distintas formas cristalinas que producen las superestructuras cristalinas [52, 53]. Sin embargo, se

ha prestado poca atención mediante el empleo de esta técnica a la propia naturaleza de las superestructuras cristalinas. Para ello, es de gran interés la posibilidad de obtener mapas espectrales dicroicos que puedan suministrar más información sobre la orientación existente en estas superestructuras.

En este apartado se presenta el estudio de la morfología cristalina en muestras polimórficas en iPP utilizando la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón y con modulación de la polarización (PM-MIRAS) recientemente desarrollada en la línea *IRIS* del sincrotrón *BESSY-II* (Berlín, Alemania) [63].

5.5.1 Experimental

5.5.1.1 Descripción del sistema experimental

En la Figura 5.22 se presenta de forma esquemática el sistema experimental implementado en la línea *IRIS* [64] del sincrotrón *BESSY-II* para el acoplamiento de la técnica MIRAS al sistema de modulación de la polarización.

Una vez que el haz IR ha atravesado el interferómetro, es necesaria la colocación de un sistema que comprima el haz para adaptar el tamaño del mismo al tamaño que posee el modulador fotoelástico (PEM), de manera que se aproveche todo el flujo fotónico disponible. Tras este sistema se coloca un polarizador lineal teniendo en cuenta, como se ha comentado anteriormente, la dirección de polarización intrínseca de la radiación BMR que utiliza la rama dedicada a microespectroscopia de esta línea, que polariza la luz a 45° respecto del eje óptico del PEM. Una vez que la luz atraviesa el PEM, el haz se acopla al microscopio, acoplando la electrónica que controla el PEM y el detector del microscopio mediante un desmodulador digital que sincroniza el detector y el PEM y genera dos señales, el espectro diferencia, $I_{\text{dif}}=I_{\parallel}-I_{\perp}$, y el espectro suma $I_{\text{sum}}=I_{\parallel}+I_{\perp}$, que constituye el espectro del fondo (*background*).

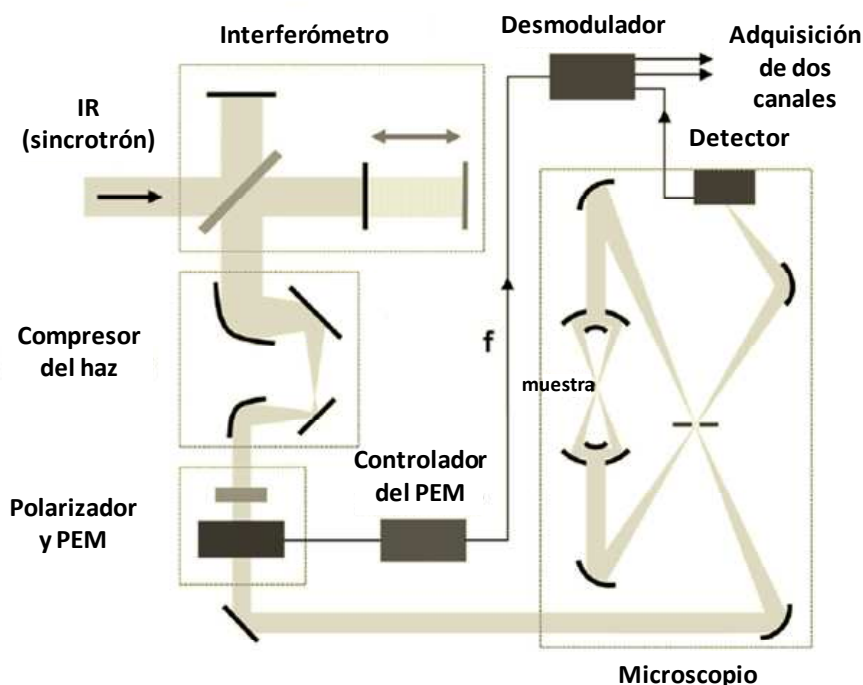


Figura 5.22 Representación esquemática del sistema experimental de MIRAS con modulación de la polarización presente en la línea IRIS.

5.5.1.2 Preparación de las muestras y condiciones de adquisición de los espectros

En una serie de muestras se generó la estructura β -cilíndrica embebiendo una fibra de poliéster cristal líquido (Vectra A950) con un diámetro aproximado de 23 μm en un filme de iPP con un espesor ligeramente superior al diámetro de la fibra. Posteriormente se procedió a calentar la muestra a 210°C, fundiendo el iPP, y se mantuvo a esa temperatura durante 10 min para borrar la historia térmica, tras lo que se cristalizó isotérmicamente a una temperatura de 130°C durante 60 min. Durante el descenso rápido de la temperatura desde el fundido hasta la temperatura de cristalización isoterma, a una temperatura de 132°C se procedió a tirar de la fibra manualmente a una velocidad baja produciendo la

cizalla necesaria para que la muestra desarrollara la estructura β -cilíndrica durante la cristalización isoterma de la misma.

Los espectros se adquirieron utilizando un objetivo 32 \times y una apertura de 12 \times 12 μm^2 en pasos de 4 \times 8 μm^2 con una resolución espectral de 8 cm^{-1} y un número de acumulaciones de 128 optimizando el sistema de modulación de la polarización a 1000 cm^{-1} .

Para el estudio de las morfologías esferulíticas se preparó una película de iPP de espesor aproximado de 20 μm mediante moldeo por compresión. Tras mantener durante 10 min la muestra a 210 $^{\circ}\text{C}$ para borrar su historia térmica se realizó una cristalización isoterma de la misma a 142 $^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. En este caso, los espectros se adquirieron utilizando un objetivo 32 \times y apertura de 12 \times 12 μm^2 en pasos de 12 \times 4 μm^2 con una resolución espectral de 8 cm^{-1} y un número de acumulaciones de 64. Al igual que para el estudio de la estructura β -cilíndrica, el sistema de modulación de la polarización fue optimizado a 1000 cm^{-1} .

5.5.2 Estudio de la estructura β -cilíndrica en iPP

En la Figura 5.23 se muestra la imagen de microscopía óptica polarizada de la muestra inspeccionada. En ella se observa el hueco dejado por la fibra tras proceder a tirar de ella y la estructura β -cilíndrica generada durante la cristalización isoterma del iPP entre dicho hueco y una morfología esferulítica. El rectángulo rojo representa la región cartografiada por PM-MIRAS.

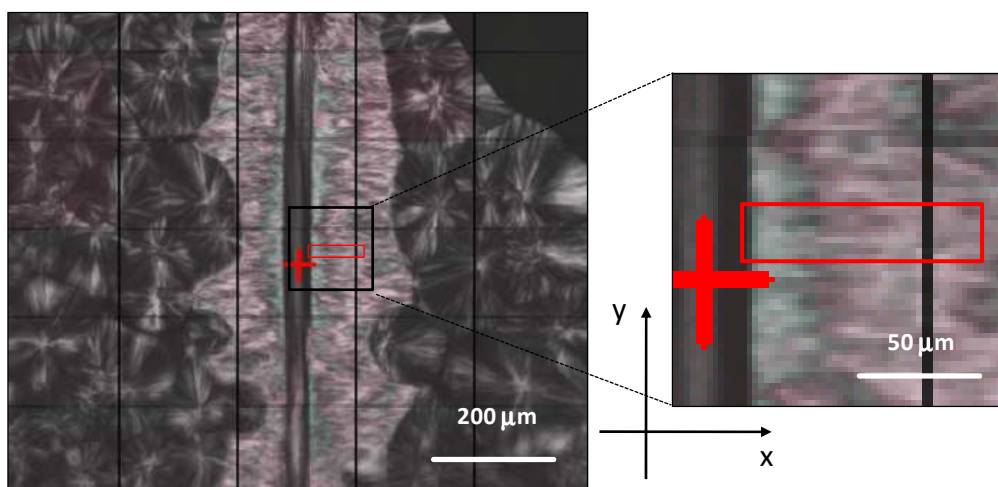


Figura 5.23 Imagen óptica polarizada de la estructura β -cilíndrica en iPP. El rectángulo rojo representa la región cartografiada mediante PM-MIRAS.

En la Figura 5.24 se presentan los espectros con modulación de la polarización, PMDD, que se obtuvieron a lo largo de la línea $y=0$. En ellos se observa que las bandas con dicroísmo paralelo poseen valores positivos mientras que las bandas con dicroísmo negativo poseen valores negativos. Asimismo, se observa una variación significativa en la intensidad de las bandas en función de la distancia a la frontera que formaban la fibra y el polímero.

Los mapas construidos a partir del cálculo en cada punto de la intensidad PMDD de las bandas a 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1} y 1167 cm^{-1} se muestran en la Figura 5.25. Las dos primeras bandas se deben a la combinación de modos CH_3 *rocking*, del *stretching* C-C y *bending* CH mientras que la última se atribuye a una combinación de modos *stretching* C-C y modos *rocking* CH_3 [65, 66] y las tres presentan dicroísmo paralelo. Para todas se observó una variación significativa de la intensidad PMDD indicando un cambio significativo en la orientación promedio de las cadenas poliméricas hasta una distancia aproximada de $70\text{ }\mu\text{m}$ desde la frontera que formaban la fibra y el polímero. Además, en parte de la

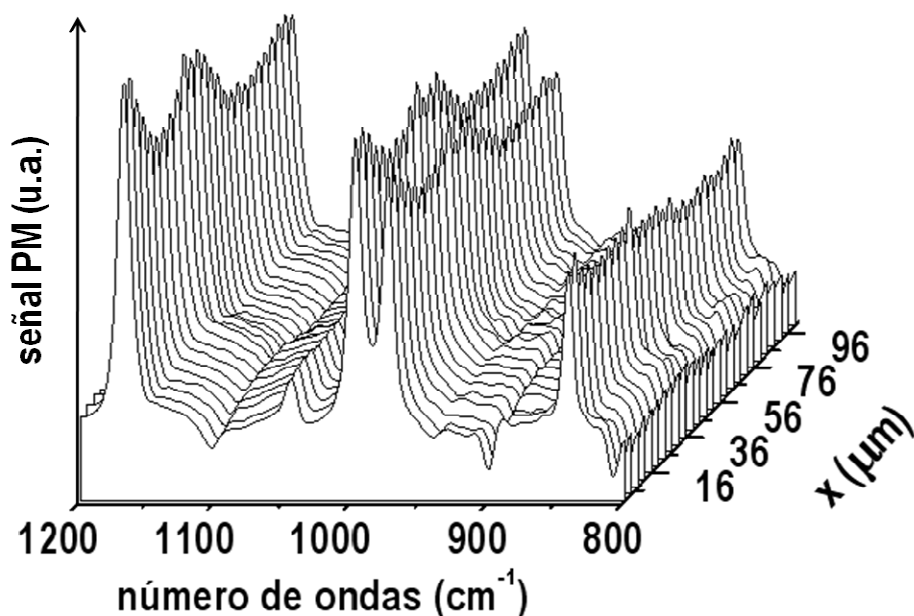


Figura 5.24 Espectros PM-MIRAS de la estructura β -cilíndrica en iPP a lo largo de la línea $y=0$.

región cartografiada por PM-MIRAS se observa cierta periodicidad en esta variación (Fig. 5.24), aunque en términos generales a partir de una distancia de $70 \mu\text{m}$ las variaciones en los valores de las intensidades PMDD de las bandas analizadas parecen menores y tienden a mantenerse constantes.

Estos resultados pueden proporcionar información sobre el desarrollo de la morfología β -cilíndrica en iPP. En primer lugar, los datos obtenidos sugieren la existencia de un giro de las laminillas cristalinas a medida que avanza su crecimiento y, en segundo lugar, para la región examinada dicho fenómeno ocurre de forma más acusada cerca de la fibra, en las primeras $70 \mu\text{m}$, y a medida que la distancia es mayor, las variaciones en intensidad son menores y su

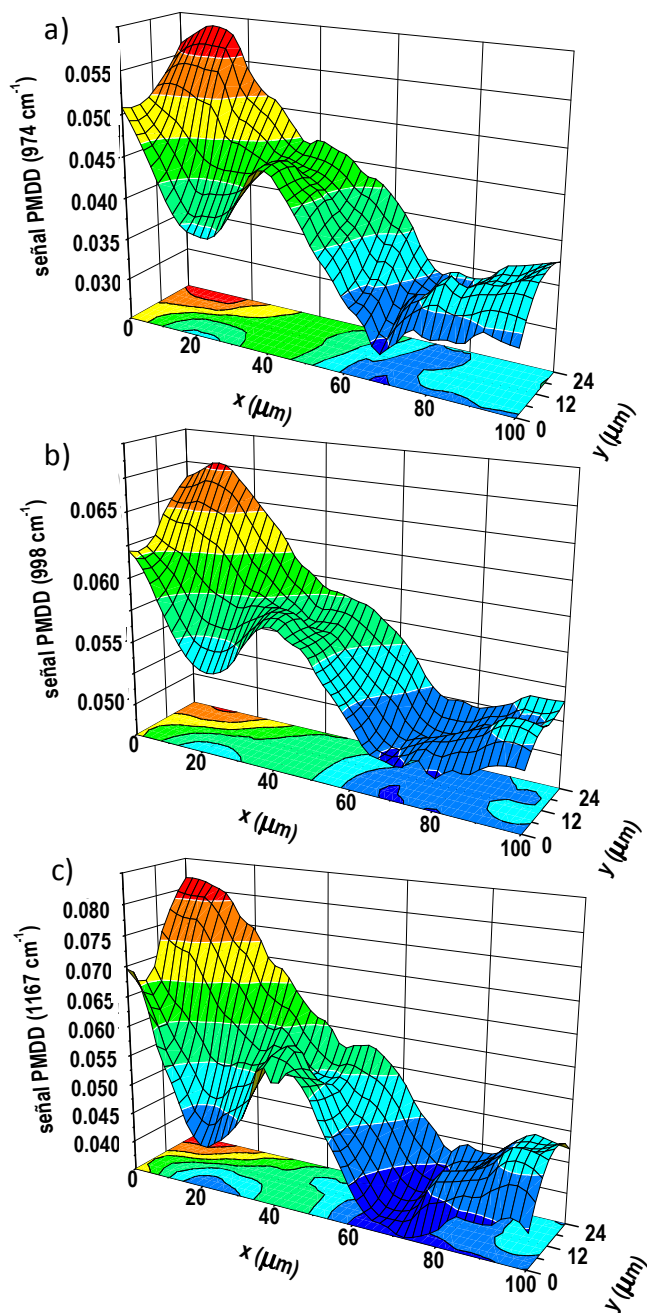


Figura 5.25 Mapas obtenidos mediante PM-MIRAS de la estructura β -cilíndrica para las bandas a) 974 cm^{-1} , b) 998 cm^{-1} y c) 1167 cm^{-1} .

periodicidad menos evidente. En la Figura 5.26 se representa esquemáticamente el proceso de giro de una laminilla cristalina a partir de la frontera que definían la fibra y el polímero de forma previa a la aplicación de la cizalla. En este esquema se presentan cuatro secciones de la laminilla cristalina cuya dirección de crecimiento coincide con el vector **a** de las celdillas cristalinas de iPP, ortogonal

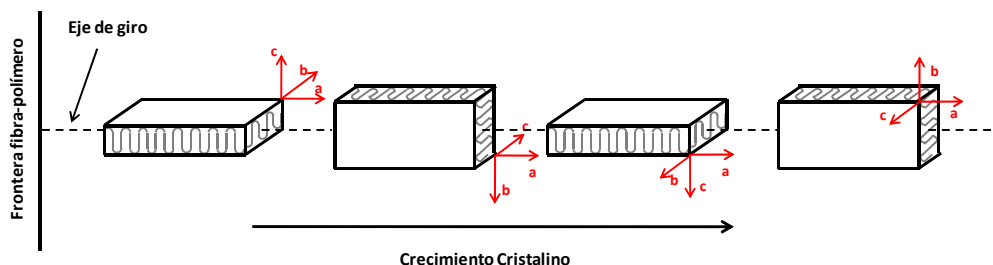


Figura 5.26 Representación esquemática del giro de las laminillas cristalinas en la estructura β -cilíndrica a medida que progresa el crecimiento cristalino.

al eje molecular de las cadenas de iPP en un sistema de cadenas plegadas, vector **c**. Como se puede observar en las Figuras 5.24 y 5.25, en la respuesta espectroscópica no se produce un cambio de signo en la intensidad de las bandas, lo que resulta coherente con un giro del vector **c** alrededor de un eje de giro paralelo a la dirección de crecimiento de las laminillas. En este sentido, los extremos de la variación en la intensidad PMDD se corresponderían con la alineación del vector **c** en las direcciones paralela y perpendicular al plano de observación, definido por la posición del filme y la fibra en el punto de enfoque del microscopio. En este caso, puesto que la dirección de polarización paralela se corresponde con la dirección de la fibra, el máximo en la intensidad se corresponde con la situación en que el eje **c** es paralelo al plano de filme y, por consiguiente, el mayor número de cadenas se encuentran orientadas en la dirección de la fibra.

El fenómeno de giro de las laminillas cristalinas es muy conocido y ha sido descrito para numerosos polímeros, en particular en los casos en los que se ha observado mediante microscopía óptica de luz polarizada una morfología esferulítica con bandas concéntricas en la birrefringencia [67], como por ejemplo en el caso de la forma cristalina ortorrómbica (Forma III) de polibuteno-1 [68]. Aunque las manifestaciones del giro de las laminillas cristalinas están muy documentadas, el entendimiento tanto del origen como del mecanismo causante de este fenómeno sigue siendo hoy día un tema de debate. Existen numerosas evidencias a favor de la hipótesis de que el giro de las laminillas está inducida por un fenómeno de tensión superficial generada por una congestión diferencial en las superficies de plegamiento [69], pero ésta y otras teorías, como la cristalización rítmica debido a difusión no lineal durante el crecimiento [70] o la generación de campos composicionales o mecánicos cerca del frente de crecimiento cristalino [71] son difíciles de comprobar experimentalmente. Hasta ahora, la mayor evidencia procede de difracción de rayos X habiéndose descrito el fenómeno de giro de las laminillas en varios polímeros, como por ejemplo en morfologías esferulíticas en poli(3-hidroxibutirato) mediante microdifracción de rayos X [72, 73]. También se ha observado en el caso de la estructura transcristalina en polietileno generada por fibras de Kevlar o aramida o en estructuras esferulíticas [74, 75], y en la fase inicial de desarrollo de la estructura α -transcristalina [56], donde el crecimiento cristalino está, además, sujeto a condiciones de confinamiento debido a la alta densidad de centros de nucleación que resulta en la orientación preferencial de las cadenas en la dirección paralela a la fibra, como se ha comentado anteriormente.

Al considerar en conjunto de trabajos existente, es evidente que el giro de las laminillas cristalinas depende de los numerosos factores que controlan la morfología, como por ejemplo, la densidad de núcleos cristalinos que se generen

en la interfase que formaban la fibra y el polímero antes de provocar la cizalla y los núcleos proporcionados por la fina capa de cristales α que genera la cizalla. Éstos estarán condicionados por factores tales como la temperatura a la que se produce la cristalización isoterma y la velocidad de cizalla, así como de factores propios del material como el peso molecular o la viscosidad.

En el caso de la fase cristalina β en iPP, Assano *et al.* [76] también observaron evidencias sobre el giro de las laminillas cristalinas mediante difracción de luz y de rayos X en fases cristalinas β orientadas en iPP mediante cristalización en un gradiente de temperaturas. Esta orientación preferencial es similar a la que se genera en el caso de la estructura β -cilíndrica, en la que existe un confinamiento debido a la alta densidad de centros de nucleación. Considerando la dimensionalidad de la medición llevada a cabo por Assano *et al.*, la observación de una periodicidad puede entenderse como el resultado de cierta cooperatividad en el giro entre las laminillas adyacentes durante el crecimiento cristalino, fenómeno que se ha observado en este trabajo en zonas discretas mediante PM-MIRAS. En este sentido, a medida que aumenta la distancia desde la frontera que formaban la fibra y el polímero, el confinamiento a que están sometidas las laminillas cristalinas es menor y, por tanto, la libertad de las laminillas de crecer sin perturbación puede resultar en una reducción de la necesidad de girar.

5.5.3 Estudio de morfologías esferulíticas en iPP

En la Figura 5.27 se presenta la imagen óptica polarizada de la muestra de iPP que fue estudiada mediante PM-MIRAS, donde el rectángulo rojo representa la región cartografiada. De acuerdo a la birrefringencia observada se aprecian dos regiones con alta birrefringencia separadas por una región con una birrefringencia pequeña.

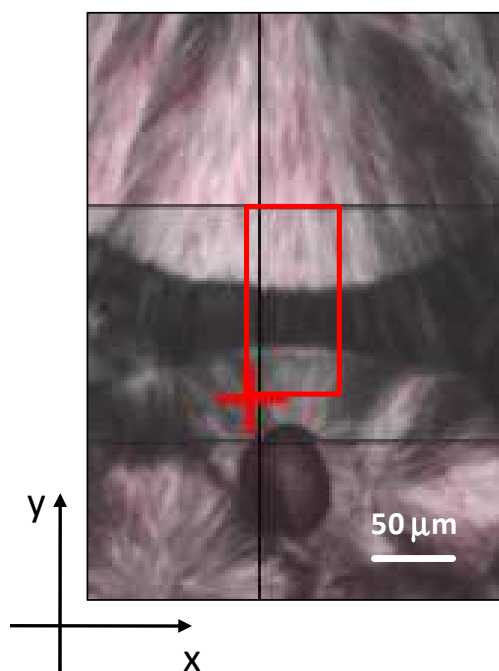


Figura 5.27 Imagen óptica polarizada de la muestra inspeccionada mediante PM-MIRAS. El rectángulo rojo representa la zona cartografiada.

En la Figura 5.28 se presentan los espectros con modulación de la polarización que se obtuvieron a lo largo de la línea $x=36 \mu\text{m}$. En ellos se puede observar que las bandas con dicroísmo paralelo presentan valores positivos mientras que las bandas con dicroísmo perpendicular poseen valores negativos.

En la Figura 5.29 se muestran los mapas construidos a partir del cálculo en cada punto de la intensidad de las bandas a 973 cm^{-1} , 998 cm^{-1} y 1167 cm^{-1} , descritos anteriormente. Para las tres bandas analizadas se aprecian tres regiones diferentes: una región comprendida entre $0 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$ en la dirección vertical, una segunda región entre $30 \mu\text{m}$ y $70 \mu\text{m}$, y una última región entre $70 \mu\text{m}$ y $120 \mu\text{m}$, que concuerdan con las regiones identificadas mediante microscopía óptica polarizada (Fig. 5.27).

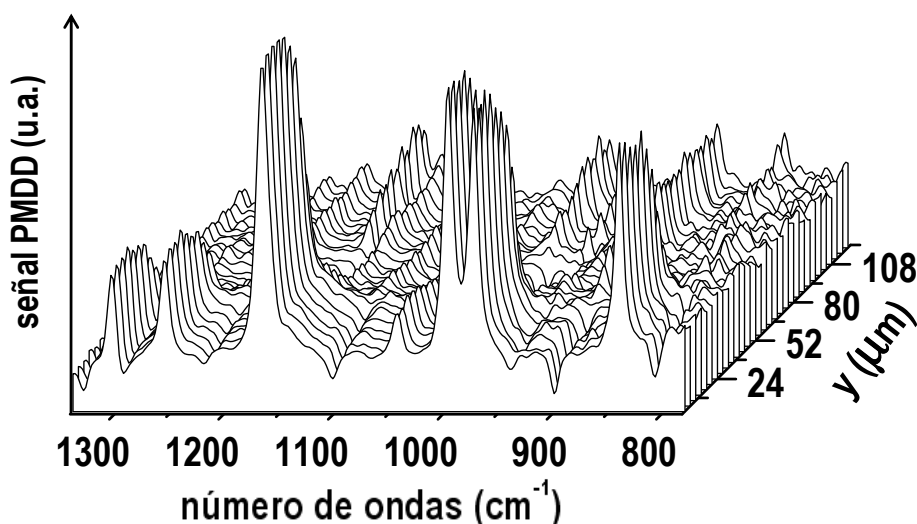


Figura 5.28 Espectros PM-MIRAS de la región inspeccionada a lo largo de la línea $x=36\mu\text{m}$

En la primera región, correspondiente a una estructura esferulítica β , se aprecia una variación del área de las bandas seleccionadas en la dirección horizontal. El crecimiento de las laminillas cristalinas en la forma β se produce de manera radial y sin presencia de ramificación de las laminillas, por lo que la variación observada pone de manifiesto la diferente orientación que presentan las laminillas cristalinas con respecto a la polarización de la luz incidente en el área cartografiada.

En la región comprendida entre $30\mu\text{m}$ y $70\mu\text{m}$, que se corresponde con una estructura α , se observó un cambio de signo en el área de las bandas indicando un cambio drástico en la orientación de las cadenas poliméricas con respecto a las otras dos regiones. Dicho cambio en la orientación de las cadenas poliméricas se atribuyó a la presencia de un alto porcentaje de ramificación de las laminillas cristalinas propia de esta forma cristalina, de manera que, a pesar de

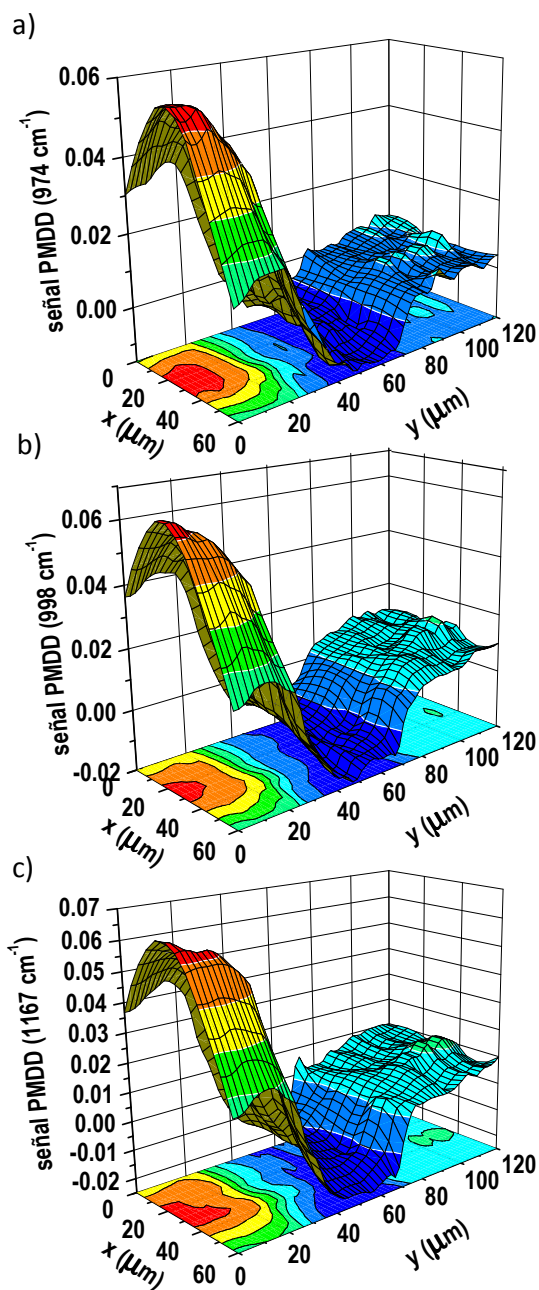


Figura 5.29 Mapas obtenidos mediante PM-MIRAS de la estructura esferulítica para las bandas a) 974 cm^{-1} , b) 998 cm^{-1} y c) 1167 cm^{-1} .

que las laminillas primarias aparezcan orientadas verticalmente, la contribución de las laminillas secundarias que se generan a partir de estas puede ser considerablemente grande dando como resultado una orientación promedio de las laminillas cristalinas en la dirección perpendicular a la de las laminillas primarias y relativamente constante en toda esta región.

En la región comprendida entre 70 μm y 120 μm se observó que el área de las bandas analizadas se mantuvo relativamente constante, a diferencia de lo observado para la primera región, en la que el crecimiento radial de las laminillas en la estructura esferulítica tipo β se manifiesta dando lugar a una variación significativa del área de las bandas en la dirección horizontal. Estos resultados indican que a pesar de la birrefringencia observada en esta región la estructura cristalina desarrollada no es la misma que en la primera región.

Para dilucidar las formas cristalinas presentes en el área de muestra inspeccionada, se realizó un análisis quimiométrico del conjunto de espectros empleando el software *CytoSpec 1.4*. Este software permite el tratamiento estadístico de datos bidimensionales como los mapas generados mediante microespectroscopia IR.

En primer lugar, se procesaron los espectros tomando la primera derivada de los mismos, de forma que se eliminaran posibles variaciones en la línea base de los espectros, y posteriormente se realizó una normalización vectorial del conjunto de los espectros derivada, siendo estos espectros procesados los que se utilizaron para el análisis. Para poder llevar a cabo este tipo de análisis es necesario que los espectros iniciales posean una elevada relación señal-ruido, por lo que el alto brillo de la luz sincrotrón es un factor importante.

Un primer análisis se realizó por un método de repartición conocido como *Fuzzy C-means* (FCM). En este método de análisis de *clusters* (agrupaciones o

conjuntos) por repartición, el número de grupos presentes en el conjunto de datos se fijó de antemano en 3 de acuerdo a las regiones observadas por microscopía óptica. En la Figura 5.30 se muestra la distribución espacial de cada uno de los tres grupos espectrales obtenidos mediante este método. Se puede observar que la distribución espacial estadística obtenida coincide con gran precisión con las regiones que se identifican mediante microscopía óptica polarizada, sin embargo este método no proporciona mayor información sobre la naturaleza de los grupos espectrales, sino sólo su distribución espacial.

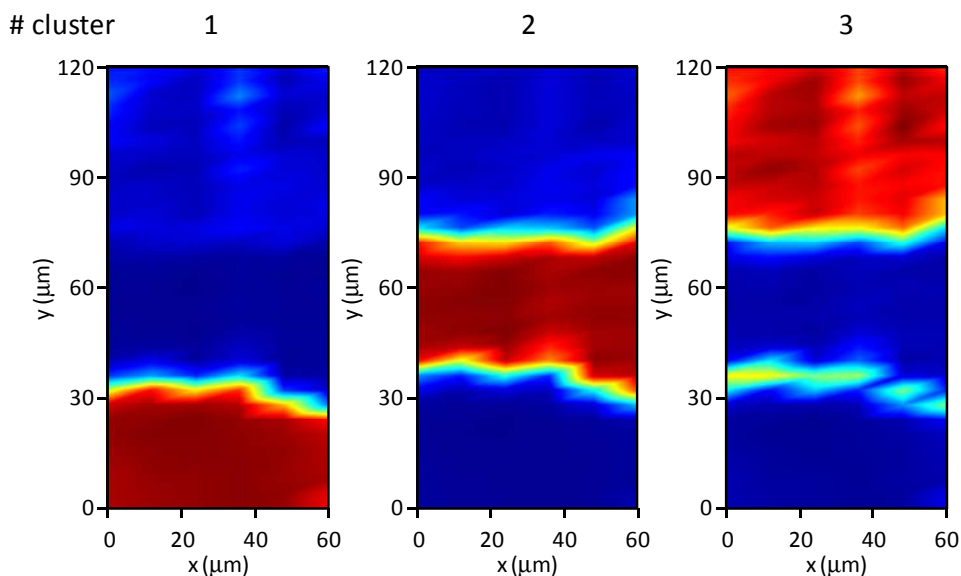


Figura 5.30 Distribución espacial de cada grupo espectral obtenidos mediante el análisis estadístico por el método *Fuzzy C-means*.

El segundo análisis se realizó por un método jerárquico, denominado HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*) en que a diferencia del caso anterior el número de grupos no se especifica de antemano. Este tipo de método construye una jerarquía de conjuntos mediante la agrupación iterativa de los datos que presentan mayor similitud, de manera que mediante la definición de un criterio de “distancia” y la aplicación de un algoritmo para la agrupación jerárquica, los

posibles agrupamientos quedan expresados mediante un dendrograma o diagrama de árbol en el que se observa la relación existente entre los diversos grupos de datos obtenidos. Puesto que en este tipo de análisis no se fija el número de grupos presentes en el conjunto de datos, la imagen que se puede construir depende del número de grupos que se seleccionen posteriormente.

En la Figura 5.31 se presenta el dendrograma obtenido para el análisis la región cartografiada mediante PM-MIRAS utilizando el algoritmo de Ward [77]

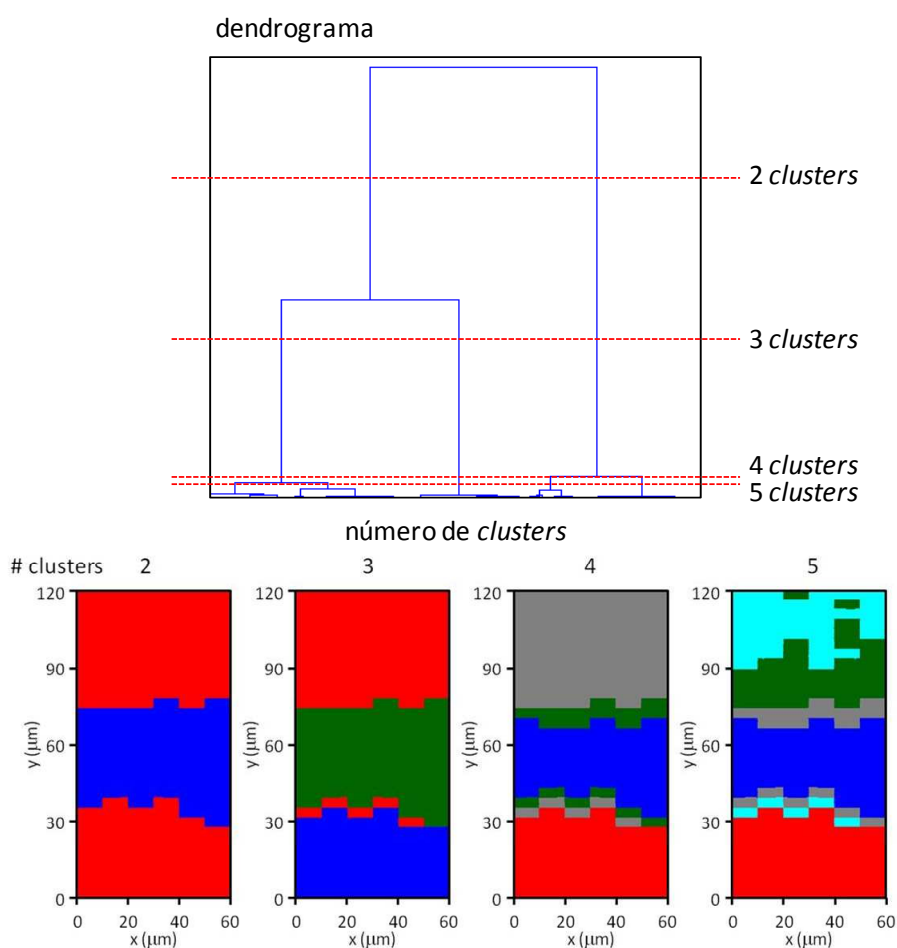


Figura 5.31 Diagrama de árbol resultado del análisis jerárquico de *clusters* de la región cartografiada mediante PM-MIRAS y distribución espacial de los grupos espectrales obtenidos mediante este método (hasta un número de 5 grupos).

así como la distribución espacial de los grupos espectrales obtenidos hasta un número de 5 *clusters*.

Una ventaja del método HCA es que permite obtener información sobre la naturaleza de cada uno de los grupos mediante la generación de espectros promedio a partir de la identificación de los espectros originales pertenecientes a cada grupo. Debido a la presencia de tres regiones ópticas, se procedió a analizar los espectros promedio representativos de cada conjunto espectral para los tres grupos espectrales principales correspondientes a la imagen de 3 *clusters* de la Figura 5.31. En la Figura 5.32 se muestra la distribución espacial de los tres grupos espectrales y los espectros promedio correspondientes a cada uno de los tres grupos en su color correspondiente.

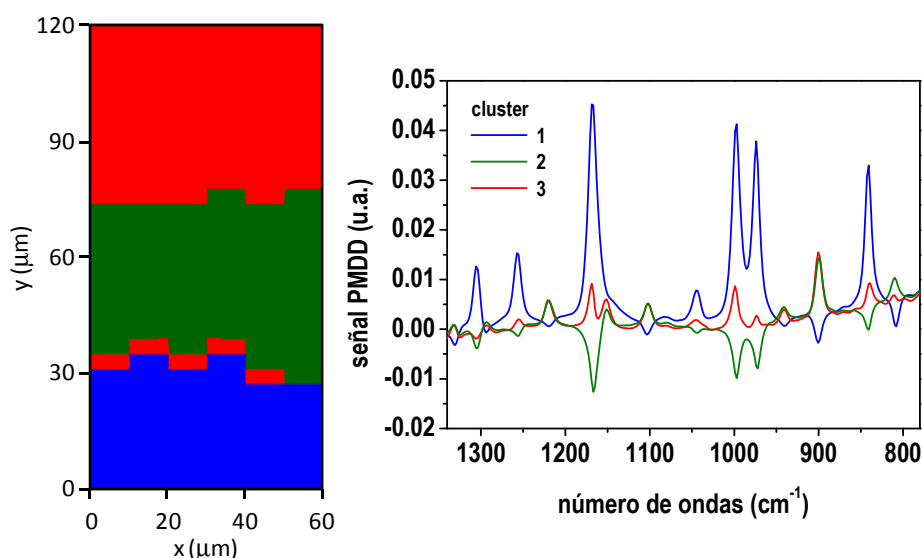


Figura 5.32 Distribución espacial de los grupos espectrales obtenidos mediante método HCA y espectros promedio de cada uno de esos grupos para un número de grupos de 3.

De nuevo, la distribución espacial de los grupos obtenidos coincide con las regiones que se observan por microscopía óptica polarizada. La región inferior (grupo 1) presenta un espectro promedio que se corresponde con los espectros

observados en la estructura esferulítica tipo β y también con los observados para la estructura β -cilíndrica (Apartado 5.5.2). En el espectro promedio de la región intermedia (grupo 2) se observa un cambio de signo en las bandas del espectro respecto al espectro promedio del grupo 1, indicando, como se observó mediante el análisis de la intensidad de las bandas, un cambio drástico en la distribución de la orientación que se relacionó con la presencia abundante de laminillas secundarias en la morfología cristalina tipo α . De la misma forma, la gran diferencia en la intensidad de la señal PMDD de los espectros en esta zona respecto a los del grupo 1 es debido al promediado en la orientación de las cadenas de iPP. El espectro promedio de la región superior (grupo 3) parece tener características resultado de una mezcla entre los espectros correspondientes a las otras dos regiones, pudiendo deberse a que la morfología cristalina observada mediante microscopía óptica polarizada se corresponda con una estructura cristalina mixta de las formas α y β , hecho que podría suceder, por ejemplo, cuando las condiciones de cristalización permiten el crecimiento de laminillas β entre las laminillas radiales tipo α . Cabe destacar que en la distribución espacial de cada uno de los grupos se observa la presencia de este grupo en la interfase entre las regiones β y α , lo que podría apoyar esta hipótesis. Una interpretación alternativa es que a altas temperaturas la generación de laminillas secundarias en la forma cristalina α se ve reducida drásticamente [78], pudiendo resultar en una distribución de la orientación más similar a la forma β .

5.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha expuesto el estudio mediante microespectroscopia IR con radiación sincrotrón de diversos fenómenos que tienen lugar en PET y en

iPP, así como la caracterización de las propiedades de polarización de la radiación sincrotrón.

La caracterización de las propiedades de polarización que poseen tanto la denominada radiación de imán de curvatura (*bending magnet radiation*) como la radiación de borde (*edge radiation*) se realizó en el punto de enfoque de los microscopios disponibles en las ramas BMR y ER de la línea *SMIS* del sincrotrón *SOLEIL*. La separación de ambos tipos de radiación en esta línea experimental se lleva a cabo de forma espacial mediante el uso de espejos y, a pesar de que la radiación BMR posee una polarización *quasi*-lineal mientras que la ER está polarizada radialmente, se encontró que la polarización de la luz en el punto de enfoque de los microscopios en ambas ramas fue *quasi*-lineal con un grado de polarización estimado en torno al 80%. Este hecho puso de manifiesto que en la rama ER, la parte BMR de la radiación extraída desde el imán de curvatura contribuye notablemente a la polarización disponible en la estación experimental. Asimismo se demostró la validez del uso directo de la polarización intrínseca de la radiación sincrotrón para la obtención de información orientacional y conformacional, lo que resulta crucial para la realización de microespectroscopia IR con una elevada resolución espacial ya que permite el aprovechamiento de todo el flujo fotónico disponible.

Haciendo uso de las propiedades de polarización de la radiación sincrotrón se llevó a cabo el estudio de una grieta en PET estirado uniaxialmente encontrándose en el interior de la misma que tanto de los segmentos etilénicos de las cadenas poliméricas como los segmentos tereftaloílo sufren cambios significativos de orientación. Estos resultados se interpretaron en función de los posibles orígenes del proceso de microfractura, como procesos de escisión de las cadenas poliméricas o de reorientación de estructuras cristalinas. Sin embargo, la gran complejidad del proceso no ha permitido una explicación definitiva. Desde

un punto de vista conformacional se encontró un aumento de la conformación de cadena de extendida, estructura TC, fundamentalmente a expensas de las cadenas que previamente se encontraban con las secciones etilénicas en conformación *trans* y el resto de la cadena en conformaciones desordenadas (estructura TX). Este hecho indicó el desarrollo de cierto grado de cristalinidad en el interior de la microfractura y fue confirmado mediante el análisis de la anchura de la banda correspondiente al primer armónico del modo *stretching* del carbonilo. Los cambios conformacionales observados se atribuyeron a un proceso de endurecimiento por tensión (*stress hardening*) local.

Por otro lado, el alto brillo que posee la radiación sincrotrón permitió el estudio del proceso de deformación de PET en tiempo real. Para dicho estudio se diseñó y fabricó en colaboración con la línea SMIS del sincrotrón SOLEIL un dispositivo extensor que pudiera acoplarse a las plataformas de los microscopios presentes en las dos ramas de la línea y que permitiera someter a un material a deformación uniaxial de forma simultánea a la realización de microespectroscopia IR. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto la orientación preferencial de las cadenas poliméricas en la dirección en que se aplicó la deformación a partir de la formación del cuello de deformación. Asimismo, estos resultados demuestran la posibilidad de estudiar procesos en tiempo real mediante microespectroscopia IR con radiación sincrotrón, que permite la adquisición de espectros con una elevada relación señal-ruido en tiempos relativamente cortos. Sin embargo, se encontraron una serie de limitaciones experimentales relacionadas con el posicionamiento de la muestra en sistemas dinámicos, poniendo de manifiesto la necesidad de un mayor desarrollo para obtener un sistema que permita una monitorización y ajuste en tiempo real de la zona de muestreo.

Haciendo uso de la técnica de microespectroscopia IR con radiación sincrotrón y con modulación de la polarización (PM-MIRAS) se realizó un estudio de diferentes morfologías cristalinas en iPP. La técnica PM-MIRAS permite obtener de forma directa información sobre la orientación de las muestras con una elevada resolución espacial y suprime los problemas de posicionamiento de la muestra o de fluctuaciones instrumentales que presenta el aprovechamiento de las propiedades intrínsecas de polarización de la luz sincrotrón, si bien, a costa de disminuir el flujo fotónico disponible al ser necesario la introducción de dispositivos en el camino óptico que recorre el haz de luz sincrotrón.

En primer lugar se procedió a estudiar la orientación existente en la morfología transcristalina β -cilíndrica en iPP obteniendo resultados que sugieren la existencia de un giro de las laminillas cristalinas a medida que se produce el crecimiento de esta morfología cristalina hasta que a partir de una determinada distancia desde el inicio del crecimiento cristalino la orientación de las laminillas se mantiene constante.

Por último, se llevó a cabo un estudio de diferentes estructuras cristalinas esferulíticas en iPP. Mediante el análisis de la intensidad de determinadas bandas de los espectros con modulación de la polarización se observó la orientación radial de las laminillas cristalinas en una estructura esferulítica tipo β , así como la orientación promedio constante en una región cristalina tipo α debido a la presencia de ramificación de las laminillas cristalinas propia de esta forma cristalina. Además del análisis convencional mediante el cálculo de la intensidad de distintas bandas, se aplicaron métodos de análisis estadístico a los espectros. De esta forma fue posible identificar de forma inequívoca los diferentes dominios cristalinos presentes en la muestra analizada, dilucidando la posible

formación de una estructura cristalina mixta $\alpha\beta$, así como demostrar la potencia de la combinación de PM-MIRAS con métodos de análisis estadístico.

5.7 REFERENCIAS

- [1] L. M. Miller y R. J. Smith, *Vibrational Spectroscopy* **38**, 1, 237 (2005).
- [2] P. Dumas y L. Miller, *J. Biol. Phys.* **29**, 2, 201 (2003).
- [3] T. I. Smith, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **483**, 1-2, 565 (2002).
- [4] G. L. Carr, J. A. Reffner y G. P. Williams, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2, 1490 (1995).
- [5] G. L. Carr, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3, 1613 (2001).
- [6] G. L. Carr, O. Chubar y P. Dumas, en *Spectrochemical analysis using infrared multichannel detectors*, editado por R. Bhargava y I. Levin (Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2005), pp. 56.
- [7] P. Dumas, G. D. Sockalingum y J. Sule-Suso, *Trends in Biotechnology* **25**, 1, 40 (2007).
- [8] L. M. Miller y P. Dumas, *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* **1758**, 7, 846 (2006).
- [9] P. Roy, J. B. Brubach, P. Calvani, G. deMarzi, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Giura, S. Lupi, O. Marcouille, A. Mermet, A. Nucara, J. Orphal, A. Paolone y M. Vervloet, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **467**, 426 (2001).
- [10] P. Dumas, L. M. Miller y M. J. Tobin, *Acta Physica Polonica A* **115**, 2, 446 (2009).
- [11] G. Ellis, M. A. Gomez y C. Marco, *Journal of Macromolecular Science-Physics* **B43**, 1, 191 (2004).
- [12] G. Ellis, C. Marco y M. Gomez, *Infrared Physics & Technology* **45**, 5-6, 349 (2004).
- [13] J. Torre, M. Cortazar, M. A. Gomez, C. Marco, G. Ellis, C. Riekel y P. Dumas, *Macromolecules* **39**, 16, 5564 (2006).
- [14] www.synchrotron-soleil.fr.
- [15] P. Dumas, F. Polack, B. Lagarde, O. Chubar, J. L. Giorgetta y S. Lefrancois, *Infrared Physics & Technology* **49**, 1-2, 152 (2006).
- [16] <http://www.esrf.eu/Accelerators/Groups/InsertionDevices/Software/SRW>, O. Chubar y P. Elleaume.
- [17] G. Santoro, I. Yousef, F. Jamme, P. Dumas y G. Ellis, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 3, 033710 (2011).
- [18] S. K. Bahl, D. D. Cornell, F. J. Boerio y G. E. McGraw, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **12**, 1, 13 (1974).

- [19] F. J. Boerio, S. K. Bahl y G. E. McGraw, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **14**, 6, 1029 (1976).
- [20] I. M. Ward y M. A. Wilding, Polymer **18**, 4, 327 (1977).
- [21] K. C. Cole, A. Ajji y E. Pellerin, Macromolecules **35**, 3, 770 (2002).
- [22] J. M. Schultz, Polym. Eng. Sci. **24**, 10, 770 (1984).
- [23] K. Friedrich, Advances in Polymer Science **52-3**, 225 (1983).
- [24] A. M. Donald, en *Perfromance of Plastics*, editado por W. Brostow y R. D. Corneliussen (Hanser, Munich, Cincinnati, 2000).
- [25] W. Brostow, en *Physical Properties of Polymer Handbook*, editado por J. E. Mark (Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2007).
- [26] A. Mahendrasingam, D. J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman y C. Riekel, Polymer **41**, 21, 7803 (2000).
- [27] A. C. Middleton, R. A. Duckett, I. M. Ward, A. Mahendrasingam y C. Martin, Journal of Applied Polymer Science **79**, 10, 1825 (2001).
- [28] J. Guevremont, A. Ajji, K. C. Cole y M. M. Dumoulin, Polymer **36**, 17, 3385 (1995).
- [29] D. R. Salem, Polymer **39**, 26, 7067 (1998).
- [30] D. Kawakami, S. F. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B. S. Hsiao y T. Kikutani, Macromolecules **39**, 8, 2909 (2006).
- [31] I. M. Ward, Polymer Engineering and Science **24**, 10, 724 (1984).
- [32] J. S. Foot y I. M. Ward, Journal of Materials Science **7**, 4, 367 (1972).
- [33] H. W. Siesler y K. Hollan-Moritz, *Infrared and Raman spectroscopy of polymers* (Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 1980), p. 373.
- [34] A. Ajji, J. Guevremont, K. C. Cole y M. M. Dumoulin, Polymer **37**, 16, 3707 (1996).
- [35] K. C. Cole, A. Ajji y E. Pellerin, Macromolecular Symposia **184**, 1 (2002).
- [36] N. B. Colthup, H. D. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1990).
- [37] P. G. Kosky, R. S. McDonald y E. A. Guggenheim, Polymer Engineering and Science **25**, 7, 389 (1985).
- [38] H. Zhang y I. M. Ward, Macromolecules **28**, 23, 7622 (1995).
- [39] C. Sammon, J. Yarwood y N. Everall, Polymer Degradation and Stability **67**, 1, 149 (2000).
- [40] T. C. Chiang y J. P. Sibilis, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **10**, 11, 2249 (1972).

- [41] D. Z. Zhao, G. Liu, D. S. Song, J. H. Liu, Y. L. Zhou, J. M. Ou y S. Z. Sun, *Spectroscopy and Spectral Analysis* **26**, 8, 1445 (2006).
- [42] X. F. Lu y J. N. Hay, *Polymer* **42**, 19, 8055 (2001).
- [43] H. H. Chuah, *Macromolecules* **34**, 20, 6985 (2001).
- [44] J. C. Rodriguezcabello, J. C. Merino, J. M. Pastor, U. Hoffmann, S. Okretic y H. W. Siesler, *Macromolecular Chemistry and Physics* **196**, 3, 815 (1995).
- [45] J. C. RodriguezCabello, J. C. Merino, M. R. Fernandez y J. M. Pastor, *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 1, 23 (1996).
- [46] C. J. M. Vandenheuvel, H. M. Heuvel, W. A. Faassen, J. Veurink y L. J. Lucas, *Journal of Applied Polymer Science* **49**, 5, 925 (1993).
- [47] M. Schmidt, U. Schade y M. Grunze, *Infrared Physics & Technology* **49**, 1-2, 69 (2006).
- [48] M. Schmidt, en *Exploring synthetic and biological polymer composites with polarization modulated mid-infrared synchrotron radiation* (Tesis doctoral, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2007), p. 111.
- [49] B. Lotz, J. C. Wittmann y A. J. Lovinger, *Polymer* **37**, 22, 4979 (1996).
- [50] D. R. Norton y A. Keller, *Polymer* **26**, 5, 704 (1985).
- [51] E. Nedkov y T. Dobрева, *E-Polymers*, (2002).
- [52] G. Ellis, *Macromolecular Symposia* **184**, 37 (2002).
- [53] G. Ellis, C. Marco, M. A. Gomez, E. P. Collar y J. M. Garcia-Martinez, *Journal of Macromolecular Science-Physics* **B43**, 1, 253 (2004).
- [54] J. Martin, P. Bourson, A. Dahoun y J. M. Hiver, *Applied Spectroscopy* **63**, 12, 1377 (2009).
- [55] H. Quan, Z. M. Li, M. B. Yang y R. Huang, *Compos. Sci. Technol.* **65**, 7-8, 999 (2005).
- [56] E. Assouline, E. Wachtel, S. Grigull, A. Lustiger, H. D. Wagner y G. Marom, *Polymer* **42**, 14, 6231 (2001).
- [57] E. Assouline, E. Wachtel, S. Grigull, A. Lustiger, H. D. Wagner y G. Marom, *Macromolecules* **35**, 2, 403 (2002).
- [58] B. Lotz, S. Graff y J. C. Wittmann, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **24**, 9, 2017 (1986).
- [59] B. Lotz, S. Graff, C. Straupé y J. C. Wittmann, *Polymer* **32**, 16, 2902 (1991).
- [60] C. M. Wu, M. Chen y J. Karger-Kocsis, *Polymer Bulletin* **41**, 4, 493 (1998).
- [61] J. Varga y J. Kargerkocsis, *Polymer Bulletin* **30**, 1, 105 (1993).
- [62] J. Varga y J. Kargerkocsis, *Polymer* **36**, 25, 4877 (1995).

- [63] www.helmholtz-berlin.de.
- [64] U. Schade, A. Roseler, E. H. Korte, F. Bartl, K. P. Hofmann, T. Noll y W. B. Peatman, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3, 1568 (2002).
- [65] M. P. McDonald y I. M. Ward, *Polymer* **2**, 3, 341 (1961).
- [66] T. Miyazawa, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 7, 59 (1964).
- [67] B. Lotz y S. Z. D. Cheng, *Polymer* **46**, 3, 577 (2005).
- [68] B. Lotz y A. Thierry, *Macromolecules* **36**, 2, 286 (2003).
- [69] H. D. Keith y F. J. Padden, *Polymer* **25**, 1, 28 (1984).
- [70] T. Kyu, H. W. Chiu, A. J. Guenther, Y. Okabe, H. Saito y T. Inoue, *Physical Review Letters* **83**, 14, 2749 (1999).
- [71] J. M. Schultz, *Polymer* **44**, 2, 433 (2003).
- [72] M. Gazzano, M. L. Focarete, C. Riekkel y M. Scandola, *Biomacromolecules* **1**, 4, 604 (2000).
- [73] M. Gazzano, M. L. Focarete, C. Riekkel, A. Ripamonti y M. Scandola, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 8, 1405 (2001).
- [74] T. Stern, E. Wachtel y G. Marom, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **35**, 15, 2429 (1997).
- [75] S. Ratner, P. M. Moret, E. Wachtel y G. Marom, *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 12, 1183 (2005).
- [76] T. Asano, T. Furusho, M. M. Alam, Y. Tamba, C. Sawatari y M. F. Mina, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* **48**, 4, 774 (2009).
- [77] J. H. Ward, *Journal of the American Statistical Association* **58**, 301, 236 (1963).
- [78] R. G. Alamo, G. M. Brown, L. Mandelkern, A. Lehtinen y R. Paukkeri, *Polymer* **40**, 14, 3933 (1999).

6. CONCLUSIONES

A lo largo de la memoria se han ido especificando en cada capítulo las conclusiones resultantes del trabajo de investigación que se ha llevado a cabo. A continuación se presenta un resumen de las conclusiones más importantes.

Se ha desarrollado con éxito un método de predispersión mecánica de nanotubos de carbono de pared múltiple en el seno de matrices poliméricas de polipropileno isotáctico, iPP, y de polietilén tereftalato, PET. Dicho método consistió en el molido conjunto de los nanotubos y las matrices poliméricas a temperatura criogénica preparando de este modo *masterbatches* que posteriormente fueron mezclados en el fundido con las matrices poliméricas dando lugar a materiales nanocompuestos con concentraciones de MWCNTs entre el 0.1% y el 1 % en peso.

Se observó que el molido a temperatura criogénica produjo la disminución del peso molecular de las matrices siendo esta disminución mayor cuanto mayor fue el tiempo de molienda. Asimismo, los MWCNTs se vieron afectados por el proceso de molido a temperatura criogénica aunque mantuvieron su estructura global sin que se observara un incremento en la cantidad de carbono amorfo presente en la muestra por efecto de la molienda. Por tanto, se seleccionaron las condiciones de molido menos agresivas para la preparación de los nanocompuestos, preservando así las propiedades de los materiales. En estas condiciones, se observó que el molido conjunto de los MWCNTs y las matrices poliméricas provocaron un alto nivel de disgregación de los MWCNTs y una buena dispersión de los mismos en el polvo polimérico.

El método de predispersión junto con la posterior mezcla en el fundido produjeron una correcta dispersión de los MWCNTs en las matrices poliméricas, observándose, además, la existencia de un contacto íntimo entre las

matrices y las nanocargas. La buena dispersión alcanzada se vio reflejada en una importante mejora de las propiedades de los nanocompuestos. En particular, se observó una mejora en la estabilidad térmica, tanto en atmósfera inerte como parcialmente oxidativa, para los dos tipos de nanocompuestos preparados que se atribuyó al impedimento en la difusión de los volátiles generados durante la degradación térmica debido a la creación de una red entrelazada de nanotubos en el interior de las matrices. Esta mejora fue mayor cuanto mayor fue la concentración de MWCNTs empleada. Asimismo, el estudio de las propiedades térmicas puso de manifiesto el efecto nucleante de los MWCNTs en las dos matrices poliméricas empleadas, observándose una aceleración de los procesos de cristalización en los nanocompuestos debido a nucleación heterogénea. Por otro lado, la buena dispersión de los nanotubos provocó un aumento significativo del módulo en tracción y de la resistencia a la tracción produciéndose una mejora del 22% y el 24% en el módulo y del 13% y el 26% en la resistencia a la tracción para los nanocompuestos con matriz de iPP y de PET, respectivamente, con la incorporación de una concentración de sólo el 0.25% de MWCNTs.

El estudio del proceso de deformación de los materiales nanocompuestos mediante microespectroscopia vibracional puso de manifiesto la orientación preferencial de las cadenas poliméricas en la dirección de estirado como consecuencia de la carga aplicada sin que se observara que la presencia de MWCNTs afectara al grado de orientación experimentado por las matrices. Conformacionalmente se observó, en el caso de los nanocompuestos con matriz de iPP, que la deformación a que se sometieron los materiales favoreció la estructura conformacional de hélice 3_1 . Este reordenamiento conformacional de las cadenas poliméricas no se vio acompañado de un aumento en la cristalinidad, en las condiciones en que se produjo la deformación. En el caso de los

nanocompuestos con matriz de PET, la deformación produjo el aumento de la conformación *trans* de las secciones etilénicas de las cadenas en detrimento de la conformación *gauche*, favoreciéndose una estructura conformacional atribuida a una fase amorfa intermedia entre las fases puramente cristalinas y puramente amorfas.

Por otro lado, se observó que la orientación de las cadenas poliméricas estuvo acompañada por la orientación preferencial de los MWCNTs en la dirección en que se aplicó la deformación para los dos tipos de nanocompuestos preparados. Este hecho se atribuyó a un movimiento cooperativo de los nanotubos y las cadenas, por analogía con la orientación que experimentan los dominios cristalinos, de forma que los MWCNTs se ven obligados a seguir la orientación que experimentan las cadenas poliméricas.

Por último se ha investigado la aplicación de la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón al estudio de diversos fenómenos en PET e iPP, permitiendo establecer metodologías adecuadas para aprovechar las propiedades únicas que posee la luz sincrotrón. En particular, se realizó una caracterización las propiedades de polarización intrínseca de los dos tipos de radiación sincrotrón que se producen en los imanes de curvatura, tanto la radiación de imán de curvatura (*Bending Magnet Radiation*) como la radiación de borde (*Edge Radiation*), y se validó el uso directo de la polarización para el estudio de fenómenos de orientación.

La aplicación de la microespectroscopia IR con radiación sincrotrón, aprovechando las propiedades intrínsecas de polarización de la luz sincrotrón, al estudio del proceso de microfractura en PET mostró que en el interior de la grieta estudiada se produjo una variación importante tanto en la orientación de los segmentos etilénicos de las cadenas como de los segmentos tereftaloilo, observándose el desarrollo de cristalinidad en el interior de la microfractura.

Estos hechos fueron atribuidos a un fenómeno de endurecimiento por tensión (*stress-hardening*) local en el que las cadenas poliméricas se ven obligadas a adoptar la conformación de cadena extendida de forma previa a la fractura del material.

El estudio del proceso de deformación en PET en tiempo real, haciendo uso de un dispositivo extensor diseñado y fabricado *ad hoc* en este trabajo para el estudio de la deformación de materiales en tiempo real mediante microespectroscopia IR con radiación sincrotrón, reveló la orientación de las cadenas de PET en la dirección en que se aplicó la deformación y la posibilidad de estudiar procesos en tiempo real con una elevada resolución espacial mediante esta técnica. Asimismo, puso de manifiesto las limitaciones experimentales que pueden surgir en el estudio de procesos dinámicos con una alta resolución espacial.

Los estudios sobre polimorfismo en iPP que se realizaron mediante microespectroscopia IR con radiación sincrotrón y modulación de la polarización (PM-MIRAS) demostraron la posibilidad de obtener información con una elevada resolución espacial sobre la orientación y la naturaleza de las superestructuras cristalinas que se generan en iPP como consecuencia de la cristalización de este polímero. Los resultados obtenidos proporcionaron evidencia de la existencia de un giro de las laminillas cristalinas en la estructura transcristalina β -cilíndrica en iPP y permitieron identificar las diferentes formas cristalinas presentes en estructuras esferulíticas haciendo uso de métodos de análisis estadístico.

Los resultados en conjunto que se desprenden del trabajo realizado permiten concluir que la correcta dispersión de MWCNTs en matrices poliméricas hace posible la preparación de materiales nanocompuestos con una notable mejora de las propiedades y demuestran la gran potencia que poseen las técnicas avanzadas

de microespectroscopia vibracional para el estudio de materiales poliméricos y sus nanocompuestos.

APÉNDICES

APÉNDICE A

A continuación se presenta una relación de las bandas observadas en los espectros vibracionales (IR y Raman) de iPP y de PET así como la identificación de los grupos implicados en las vibraciones y la naturaleza de las vibraciones.

Tabla A1. Bandas observadas en el espectro vibracional de iPP, la identificación de los grupos afectados y de la naturaleza de las correspondientes vibraciones.

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
2965		π , A	CH ₃ ν_{as} respecto al plano H-C-CH ₃
2953	2952	σ , E	CH ₃ ν_{as} respecto al plano H-C-CH ₃
2921	2920	σ	CH ₂ ν_{as}
2907	2905	σ	CH ν , 2 \times CH δ_{as}
2877	2883	σ	CH ₃ ν_s , 2 \times CH ₂ δ o CH ₂ ν_{as}
2869	2871	σ	CH ₂ ν_s o CH ₃ ν_s
2840	2840	π	CH ₂ ν_s
1460	1458	σ , E	CH ₃ δ_{as}
1434	1435	π , A	CH ₂ δ o
		σ^*	CH ₃ δ_{as}
1377		σ , E	CH ₃ δ_s
1370	1371	σ , E π^*	CH ₂ ω (40) + CH δ_{ax} (30) + CH ₃ δ_s (15)

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
1357	1360	σ, E	CH ₂ ω (15) + CH δ _{ec} (30) + CH ₃ δ _s (15) + CH ₂ τ (20)
1327	1330	σ, E	CH δ _{ec}
1305	1306	π, A	CH ₂ ω (50) + CH ₂ τ (25) + CH δ _{ax} (30) o
		σ**	CH ₂ ω + CH ₂ τ
1296	1296	σ, E	CH δ (40) + CH ₂ ω (40)
1255	1257	π, A	CH ₂ τ (35) + CH δ (30)
1220	1219	σ, E	CH ₂ τ (25) + CH δ (15) + C-C ν _{eq} (20)
1164	1167	π, A	C-C ν _{ax} (40) + CH ₃ γ _{ax} (25)
1154	1152	am.	C-CH ₃ ν (20) + CH δ (15)
		σ*	
1101	1102	σ, E	CH ₃ γ (30) + C-C ν _{ax} (20)
1045	1040	π, A	C-CH ₃ ν (20) + C-C ν _{eq} (20)
1034			C-CH ₃ ν (30) + CH ₃ γ _{eq} (15) + CH ₂ τ (15) + CH δ (15)
998	998	π, A	CH ₃ γ _{eq} (35) + C-CH ₃ ν (35) + CH δ (15) + CH ₂ τ (15)
973	973	π, A	CH ₃ γ _{ax} (35) + C-C ν _{ax} (20) + C-C ν _{eq} (20)
940	941	σ, E	CH ₃ γ (45) + C-C ν _{ax} (35)
900	900	σ, E	CH ₃ γ _{eq} (35) + CH ₂ γ (20) + CH δ _{ec} (15)

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
841	841	π , A	CH ₃ γ (45) + C-C ν_{eq} (35)
809	809	σ , E	CH ₂ γ (35) + C-CH ₃ ν (25) + C-C ν_{eq} (20)
528	530	σ	C-C(CH ₃)-C δ_{as} (40) + C-C(CH ₂)-C δ (25)
460			C-C(CH ₃)-C δ_s
456	458	σ	C-C(CH ₃)-C δ_{as}
396	398	π	C-C(CH ₃)-C δ_s (35) + C-C(CH ₃)-C δ_{as} (40)
320	321	σ	C-C(CH ₃)-C δ_{as}
248	252	π	C-C(CH ₃)-C δ_s (40) + C-C(CH ₃)-C δ_{as} (20)
210			C-CH ₃ τ
200			C-CH ₃ τ
169			C-C(CH ₃)-C δ_{as} (40) + C-C(CH ₂)-C δ (30) + C-C τ_{ax} (15)
155	154		C-C(CH ₂)-C δ (40) + C-C τ_{eq} (35)
106	108		C-C τ_{ax}
	65		C-C τ_{ax}
	53		C-C τ_{ax}
	7 - 10		modos acústicos longitudinales. LAM

^a Las asignaciones de las bandas se basan en los trabajos de investigación citados en las referencias [1, 4]. Aunque hasta hoy, algunas descripciones de los modos de vibración están todavía discutidas, donde varios modos de vibración participan en una sola banda, se ha expresado la distribución de energía

potencial durante la vibración (en %), basado en los datos de Miyazawa [2]. *Asignación según la referencia [4]; ** Asignación según la referencia [3]

^b Se han empleado las siguientes abreviaturas para la descripción de las vibraciones: ν = tensión (*stretch*), δ = deformación (*bend*), ω = aleteo (*wag*), τ = torsión (*twist*), γ = balanceo (*rock*), as = asimétrico, s = simétrico, ax = axial, eq = ecuatorial.

Tabla A2. Bandas observadas en el espectro vibracional de PET, la identificación de los grupos afectados y de la naturaleza de las correspondientes vibraciones.

IR	Raman	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)		
3430	3430	σ	2 \times C=O ν
3081	3085	σ , B	CH ν (anillo)
3067	3072	σ , B	CH ν (anillo)
2962	2968	π , A	CH ν (metileno)
2889	2897	π , B	CH ν (metileno)
1727	1730	σ , B	C=O ν_{as}
	1613	σ , A	C-C ν (anillo)
1580		π , B	C-C ν (anillo)
1504		π , B	C-C ν (anillo)
1462	1458	σ , B	CH ₂ δ
1410	1412	π , B	C-C ν (anillo)
1375	1374	σ , A	CH ₂ ω
1343		π , B	CH ₂ ω

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
1280		π , A	O-C-H δ (79) + C-C-H δ (20)
1263	1276	π , B	C-C ν (anillo-éster) (41) + C(=O)-O ν (38) + C=O δ en el plano (18)
1174	1177	π , A	CH δ en el plano (anillo)
1126		π , B	C(=O)-O ν (28) + C-C-C δ (anillo) (19) + C=O δ en el plano (18) + O-CH ₂ ν (15)
	1117		C-C ν (anillo) (28) + C(=O)-O ν (28)
1109		π , B	CH δ en el plano (anillo) (50) + C-C ν (anillo) (37)
	1094	π , A	C(=O)-O ν (43) + C-C ν (glicol) (28)
1042		π , A	C-C ν (glicol)
1018		π , B	C-C-C δ (anillo) (34) + C-C ν (anillo) (30) + CH δ en el plano (anillo) (27)
	998		O-CH ₂ ν (51) + C-C ν (glicol) (49)
973		π , B	O-CH ₂ ν (78) + C(=O)-O ν (14)
900		π , A	CH ₂ γ
	886	A	CH ₂ γ
875		σ , A	CH δ fuera del plano (anillo)
	857		C-C ν (anillo) (30) + C-C ν (anillo-éster) (16)
845		π , B	CH ₂ γ

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
	797		CH δ fuera del plano (anillo) (39) + Anillo τ (33) + C-C δ fuera del plano (anillo-éster) (28)
791		π , B	CH δ fuera del plano (anillo)
727		σ , B	C=O δ fuera del plano (54) + CH δ fuera del plano (anillo) (45)
	702	A	C-C-C δ (anillo) (31) + C=O δ en el plano (28)
	632	A	C-C-C δ (anillo) (56) + C-C-O δ (anillo-éster) (17)
	567	A	C-C-O δ (anillo-éster) (30) + C-C-O δ (glicol) (18) + C-C-C δ (anillo-éster) (18)
502		π , B	C-C ν (anillo-éster) (29) + C=O δ en el plano (17)
473		A	Anillo τ (54) + C-C δ fuera del plano (anillo-éster) (46)
438		π , B	C-C-O δ (anillo-éster) (22) + C-O-C δ (19) + C=O δ en el plano (16)
430		A	Anillo τ (88) + CH δ fuera del plano (anillo) (12)
382		σ , B	C-C-O δ (anillo-éster) (27) + C=O δ en el plano (25) + C-C-O δ (glicol) (17)
	278	A	C=O δ en el plano (34) + C-C-C δ (anillo-éster) (30) + C-O-C δ (17)
145		B	C-C-C δ (anillo-éster) (47) + C-C-O δ (glicol) (31)

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Sim.	Asignación <i>a priori</i> ^{a,b}
78		A	C-C δ fuera del plano (anillo-ester) (33) + Anillo τ (24) + CH δ fuera del plano (anillo) (16)
43		A	C-C τ (glicol) (64) + C-O τ (34)

^a Las asignaciones de las bandas se basan en los trabajos de investigación citados en las referencias [5-8]. Aunque hasta hoy, algunas descripciones de los modos de vibración están todavía discutidas, donde varios modos de vibración participan en una sola banda, se ha expresado la distribución de energía potencial durante la vibración (en %), basado en los datos de Boerio-Bahl [6].

^b Se han empleado las siguientes abreviaturas para la descripción de las vibraciones: ν = tensión (*stretch*), δ = deformación (*bend*), ω = aleteo (*wag*), τ = torsión (*twist*), γ = balanceo (*rock*).

Referencias

- [1] M. P. McDonald y I. M. Ward, Polymer 2, 3, 341 (1961).
- [2] T. Miyazawa, Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium, 7, 59 (1964).
- [3] R. G. Snyder y J. H. Schachtschneider, Spectrochimica Acta 20, 5, 853 (1964).
- [4] H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, Murahash.S y T. Torii, J. Chem. Phys. 42, 4, 1432 (1965).
- [5] T. R. Manley y D. A. Williams, Polymer 10, 5, 339 (1969).
- [6] S. K. Bahl, D. D. Cornell, F. J. Boerio y G. E. McGraw, Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters 12, 1, 13 (1974).
- [7] F. J. Boerio, S. K. Bahl y G. E. McGraw, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 14, 6, 1029 (1976).
- [8] I. M. Ward y M. A. Wilding, Polymer 18, 4, 327 (1977).

APÉNDICE B

Debido a que el uso de la polarización intrínseca de la radiación sincrotrón para la realización de microespectroscopia supone el posicionamiento correcto de la muestra respecto a la dirección de polarización incidente, se desarrolló un programa informático que correlaciona las posiciones espaciales de los mapas adquiridos en las polarizaciones paralela y perpendicular. Asimismo, se desarrollaron otros programas para el cálculo de las áreas, intensidades y anchuras de las bandas. Todos ellos están escritos en FORTRAN90 y se presentan en este apéndice.

A. Programa para correlacionar las posiciones

```
PROGRAM coordenadas
  use portlib           !usa biblioteca donde esta rename
  implicit none

  character(1):: giro
  character(2):: pol
  character(3):: coordx,coordy
  character(4):: base, numero, extension
  character(6):: coord
  character(12):: entrada
  character(17):: salida, base_aux
  integer:: i,n,x1,y1,xlmax,ylmax,x2,y2,s
  integer(4):: istatus

!ENCABEZADO DEL PROGRAMA Y DATOS DE ENTRADA-----
  write(6,*) "PROGRAMA PARA CAMBIAR EL NOMBRE DE LOS ESPECTROS EXTRAIDOS
DE UN MAPA USANDO LA POLARIZACION NATURAL DEL SINCROTRON:"
  write(6,*) ""
  write(6,*) "establece las coordenadas de los puntos en      la      base
cartesiana 2D de la polarizacion paralela"
  write(6,*) ""
  write(6,*) "si polarizacion=paralela: pone las coordenadas"
  write(6,*) "si polarizacion=perpendicular: cambia de base y pone las
coordenadas"
  write(6,*) ""
  write(6,*) "archivo de entrada: 'baseNNNN.ext'"
  write(6,*) "archivo de salida: 'base-x_y-pol.ext'; las coordenadas
empiezan en 0"
  write(6,*)
10  write(6,*) "extension de los archivos? (debe incluir el punto; ej:
'.csv.')"
  read(5,*) extension
  if(extension(1:1).ne.".")then
    write(6,*) "ERROR: la extension debe empezar por punto"
```

```

                goto 10
            else
            end if
20    write(6,*) "base de los archivos? (debe tener un tamaño de 4
caracteres sin espacios en blanco)"
        read(5,"(a)") base_aux
        s=len_trim(base_aux)
        if(s.ne.4)then
            write(6,*) "ERROR: la base debe ser de 4 caracteres! "
            goto 20
        else
            base=base_aux
        end if
        write(6,*) "número total de puntos? (numero del último numero espectro
+ 1)"
        read(5,*) n
        n=n-1
30    write(6,*) "xmax? ymax? (nº de puntos: maximo 99 para cada uno:
coordenadas no rotadas)"
        read(5,*) xmax,ymax
        if(xmax.gt.99)then
            write(6,*) "ERROR: xmax no puede ser mayor de 99!"
            goto 30
        else
        end if
        if(ymax.gt.99)then
            write(6,*) "ERROR: ymax no puede ser mayor de 99!"
            goto 30
        else
        end if
40    write(6,*) "polarizacion? (paralela=00; perpendicular=90)"
        read(5,*) pol
!EMPIEZA EL CAMBIO DE COORDENADAS-----
if(pol.eq."00")then !si la polarizacion es paralela solo necesario un cambio
de nombre
        do i=0,n
            write(numero,"(i4)") i
                if(i.lt.1000) numero(1:1)="0"
                if(i.lt.100) numero(2:2)="0"
                if(i.lt.10) numero(3:3)="0"
            entrada=base//numero//extension

            y1=i/xmax
            x1=i-(xmax*y1)

            write(coordx,"(i3)") x1
            if(x1.lt.10) coordx(2:2)="0"
            coordx(1:1)="-"
            write(coordy,"(i3)") y1
            if(y1.lt.10) coordy(2:2)="0"
            coordy(1:1)="_"
            coord=coordx//coordy
            salida=base//coord//"-"/pol//extension
            ISTATUS = RENAME (entrada, salida)
        end
    do
else if(pol.eq."90")then
50    write(6,*) "en que sentido se giro la muestra? l=levogiro (contrario
reloj); d=dextrogiro (reloj)"
        read(5,*) giro
            if(giro.eq."d")then
                do i=0,n

```

```

        write(numero,"(i4)") i
        if(i.lt.1000) numero(1:1)="0"
        if(i.lt.100) numero(2:2)="0"
        if(i.lt.10) numero(3:3)="0"
        entrada=base//numero//extension
        y1=i/xlmax
        x1=i-(xlmax*y1)
        x2=(y1max-1)-y1
        y2=x1
        write(coordx,"(i3)") x2
        if(x2.lt.10) coordx(2:2)="0"
        coordx(1:1)="-"
        write(coordy,"(i3)") y2
        if(y2.lt.10) coordy(2:2)="0"
        coordy(1:1)="_"
        coord=coordx//coordy
        salida=base//coord//"-"/pol//extension
        ISTATUS = RENAME (entrada, salida)
    end do
else if(giro.eq."1")then
    do i=0,n
        write(numero,"(i4)") i
        if(i.lt.1000) numero(1:1)="0"
        if(i.lt.100) numero(2:2)="0"
        if(i.lt.10) numero(3:3)="0"
        entrada=base//numero//extension
        y1=i/xlmax
        x1=i-(xlmax*y1)
        x2=y1
        y2=(xlmax-1)-x1
        write(coordx,"(i3)") x2
        if(x2.lt.10) coordx(2:2)="0"
        coordx(1:1)="-"
        write(coordy,"(i3)") y2
        if(y2.lt.10) coordy(2:2)="0"
        coordy(1:1)="_"
        coord=coordx//coordy
        salida=base//coord//"-"/pol//extension
        ISTATUS = RENAME (entrada, salida)
    end do
else
    write(6,*) "giro debe ser: d=dextrogiro; l=levogiro"
    goto 50
end if
else
    write(6,*) "ERROR: polarizacion debe ser: 00 o 90!"
    goto 40
end if
END PROGRAM

```

B. Programa para calcular área de bandas

```

PROGRAM band_area
implicit none
character(1)::ans
character(2)::pol
character(3)::coordx,coordy
character(4)::base,extension
character(17)::file_in,file_out

```

```

character(80)::line,xchar,ychar,base_aux
integer::k,l,IO,nl,i,j,s,t,p,q,xmax,ymax,xs,ys
real::freq_ini,freq_fin,base_ini,base_fin,b_ini,b_fin,Area_nc,Area_bl,Area_c
real,allocatable::xl(:),yl(:)

!ENCABEZADO DEL PROGRAMA Y LECTURA DE DATOS DE ENTRADA-----
      write(6,*) "PROGRAMA PARA CALCULAR EL AREA DE BANDAS DE UN CONJUNTO DE
ESPECTROS"
      write(6,*) ""
      write(6,*) "Utiliza el metodo del trapecio y una linea base recta"
      write(6,*) ""
      write(6,*) "conjunto de archivos de entrada: base-x_y-
polarizacion.ext"
      write(6,*) ""
10      write(6,*) "extension de los archivos? (incluir punto; ej: '.csv')"
      read(5,*) extension
      if(extension(1:1).ne.".")then
          write(6,*)"ERROR: la extension debe empezar por punto"
          goto 10
      else
          end if
20      write(6,*) "base de los archivos? (la base debe tener un tamaño de 4
caracteres)"
      read(5,*) base_aux
      s=len_trim(base_aux)
      if(s.ne.4) then
          write(6,*) "ERROR:la base de los archivos debe tener 4
caracteres!!!"
          goto 20
      else
          base=base_aux
          end if
30      write(6,*) "xmax? ymax? (numero de puntos: maximo 99 para cada uno)"
      read(5,*) xmax,ymax
      if(xmax.gt.99)then
          write(6,*) "ERROR: xmax=99 como maximo!"
          goto 30
      else if(ymax.gt.99)then
          write(6,*)"ERROR: ymax=99 como maximo!"
          goto 30
      else
          end if
      write(6,*) "x step? y step? deben ser valores enteros"
      read(5,*) xs,ys
40      write(6,*) "polarizacion? (pol debe ser '00'=paralela,
'90'=perpendicular, 'SF'=factor estructural"
      read(5,*) pol
      if(pol.eq."00")then
          goto 50
      else if(pol.eq."90")then
          goto 50
      else if(pol.eq."SF")then
          goto 50
      else
          write(6,*) "ERROR: polarizacion debe ser '00', '90' o
'SF'!"
          goto 40
      end if
50      write(6,*) "frecuencias inicial y final?"
      read(5,*) freq_ini, freq_fin
60      write(6,*) "linea base? inicial-final"

```

```

        read(5,*) base_ini,base_fin
70      write(6,*) "nombre fichero salida?"
        read(5,*) file_out

!ABRO EL FICHERO DE SALIDA Y ESCRIBO EL ENCABEZADO-----
open(2, file=file_out//extension,status="new")
    write(2,*) "Ventana de integracion:",freq_ini,"cm-1",freq_fin,"cm-1"
    write(2,*) "Linea base:",base_ini,"cm-1",base_fin,"cm-1"
    write(2,*) "Paso: X_step=",xs,"Y_step=",ys
    write(2,*) "x; y; Area no corregida; Area base line; Area corregida"
    write(2,*) ""

!RECORRO LOS FICHEROS DE ENTRADA EN COORDENADAS (x,y)-----
do k=0,ymax-1
    write(coordy,"(i3)") k
    if(k.lt.10) coordy(2:2)="0"
    coordy(1:1)="_"
    do l=0,xmax-1

!ABRIR FICHERO -----
        write(coordx,"(i3)") l
        if(l.lt.10) coordx(2:2)="0"
        coordx(1:1)="-"
        file_in=base//coordx//coordy//"-"/pol//extension
        open(1,file=file_in,status="old")
        IO=0
        nl=0
        !leo el numero de filas
        do while (IO.ge.0)
            read(1,*,IOSTAT=IO)    line
            nl=nl+1
        end do
        nl=nl-1
        allocate(xl(nl),yl(nl))
        rewind(1)
        do i=1,nl
            read(1,"(a)") line
            s=len(line)
            j=1
100          if(line(j:j).eq.";")then
                write(xchar,*) line(1:j-1)
                write(ychar,*) line(j+1:s)
                read(xchar,*) xl(i)
                read(ychar,*) yl(i)
            else
                j=j+1
                goto 100
            end if
        end do
        close (1)
!AREA NO CORREGIDA DE LA BANDA: METODO DEL TRAPECIO--
        s=1
        t=1
        do i=1,nl
            if(xl(i).lt.freq_ini) then
                s=s+1
            else
                end if
            if (xl(i).lt.freq_fin) then
                t=t+1
            else

```

```

        end if
    end do
    s=s+1
    t=t-1
    Area_nc=0
    do i=s+1,t-1
        Area_nc=Area_nc+2*y1(i)
    end do
    Area_nc=((Area_nc+y1(s)+y1(t))*((x1(t)- x1(s))/(t-s)))/2

!CALCULO LA LINEA BASE Y EL AREA QUE RESTAR-----
    p=1
    q=1
    do i=1,n1
        if (x1(i).lt.base_ini) then
            p=p+1
        else
            end if
        if (x1(i).lt.base_fin) then
            q=q+1
        else
            end if
    end do
    p=p+1
    q=q-1
    b_ini=((y1(q)-y1(p))/(x1(q)-x1(p)))*(x1(s)-x1(p))+y1(p)
    b_fin=((y1(q)-y1(p))/(x1(q)-x1(p)))*(x1(t)-x1(p))+y1(p)
    Area_bl=((x1(t)-x1(s))*(b_fin+b_ini))/2
!CALCULO EL AREA CORREGIDA-----
    Area_c=Area_nc-Area_bl
!ESCRIBO LOS DATOS DE SALIDA-----
write(2,*)xs*1,";",ys*k,";",Area_nc,";",Area_bl,";",Area_c
    deallocate(x1,y1)
end do
end do
close(2)
110 write(6,*)"calcular mas areas con los mismos ficheros? (y/n)"
    read(5,*) ans
    if (ans.eq."y") then
        goto 40
    else if (ans.eq."n") then
        goto 120
    else
        goto 110
    end if
120    END PROGRAM

```

C. Programa para calcular intensidad y anchura de bandas

```

PROGRAM fwhm
implicit none
character(1)::ans
character(2)::pol
character(3)::coordx,coordy
character(4)::base,extension
character(17)::file_in,file_out
character(80)::line,xchar,ychar,base_aux
integer::k,l,IO,n1,i,j,s,t,p,q,xmax,ymax
real::freq_ini,freq_fin,base_ini,base_fin,b_alt,fwhm_1,fwhm_2,fwhm_val

```

```

real,dimension(1)::max1,max12,max13
real,allocatable::x1(:),y1(:),x2(:),y2(:),x3(:),y3(:),x4(:),y4(:)
!ENCABEZADO DEL PROGRAMA Y LECTURA DE DATOS DE ENTRADA-----
      write(6,*) "PROGRAMA PARA CALCULAR LA ANCHURA A MEDIA ALTURA DE BANDAS
DE UN CONJUNTO DE ESPECTROS"
      write(6,*) ""
      write(6,*) "conjunto de archivos de entrada: base-x_y-
polarizacion.ext"
      write(6,*) ""
10      write(6,*) "extension de los archivos? (incluir punto; ej: '.csv')"
      read(5,*) extension
      if(extension(1:1).ne.".")then
          write(6,*)"ERROR: la extension debe incluir el punto!!!"
          goto 10
      else
          end if
20      write(6,*) "base de los archivos? (la base debe tener un tamaño de 4
caracteres)"
      read(5,*) base_aux
      s=len_trim(base_aux)
      if(s.ne.4) then
          write(6,*) "ERROR:la base de los archivos debe tener 4
caracteres!!!"
          goto 20
      else
          base=base_aux
      end if
30      write(6,*) "xmax? ymax? (número de puntos: maximo 99 para cada uno)"
      read(5,*) xmax,ymax
      if(xmax.gt.99)then
          write(6,*) "ERROR: xmax=99 como maximo!"
          goto 30
      else if(ymax.gt.99)then
          write(6,*)"ERROR: ymax=99 como maximo!"
          goto 30
      else
          end if
40      write(6,*) "polarizacion? (pol debe ser '00', '90' o 'SF')"
      read(5,*) pol
      if(pol.eq."00")then
          goto 50
      else if(pol.eq."90")then
          goto 50
      else if(pol.eq."SF")then
          goto 50
      else
          write(6,*) "ERROR: polarizacion debe ser '00', '90' o
'SF'!!!"
          goto 40
      end if
50      write(6,*) "frecuencias inicial y final?"
      read(5,*) freq_ini, freq_fin
60      write(6,*) "linea base? inicial-final"
      read(5,*) base_ini,base_fin
70      write(6,*) "nombre fichero salida?"
      read(5,*) file_out
80      write(6,*)"calcular fwhm? (y/n)"
      read(5,*)ans
!ABRO EL FICHERO DE SALIDA Y ESCRIBO EL ENCABEZADO-----
open(2, file=file_out//extension,status="new")
      write(2,*) "Ventana de calculo:",freq_ini,"cm-1",freq_fin,"cm-1"

```

```

write(2,*) "Linea base:",base_ini,"cm-1",base_fin,"cm-1"
write(2,*) "X; Y; centro (cm-1); altura pico_corregida; FWHM (cm-1)"
write(2,*) ""

!RECORRO LOS FICHEROS DE ENTRADA EN COORDENADAS (x,y)-----
do k=0,ymax-1
  write(coordy,"(i3)") k
  if(k.lt.10) coordy(2:2)="0"
  coordy(1:1)="_"
  do l=0,xmax-1
!ABRIR FICHERO -----
    write(coordx,"(i3)") l
    if(l.lt.10) coordx(2:2)="0"
    coordx(1:1)="-"
    file_in=base//coordx//coordy//"-//pol//extension
    open(l,file=file_in,status="old")
!abro el fichero
    IO=0
    nl=0
    !leo el numero de filas
    do while (IO.ge.0)
      read(1,*,IOSTAT=IO) line
      nl=nl+1
    end do
    nl=nl-1
    allocate(xl(nl),yl(nl))
    rewind(1)
  do i=1,nl
    read(1,"(a)") line
    s=len(line)
100      j=1
      if(line(j:j).eq.";")then
        write(xchar,*) line(1:j-1)
        write(ychar,*) line(j+1:s)
        read(xchar,*) xl(i)
        read(ychar,*) yl(i)
      else
        j=j+1
        goto 100
      end if
    end do
    close (1)
!CALCULO LA ALTURA DE LA BANDA NO CORREGIDA Y LA POSICION DEL MAXIMO-----
    s=1
    t=1
    do i=1,nl
      if(xl(i).lt.freq_ini) then
        s=s+1
      else
        end if
      if (xl(i).lt.freq_fin) then
        t=t+1
      else
        end if
    end do
    s=s+1
    t=t-1
    allocate(x2(t-s+1),y2(t-s+1))
    do i=s,t
      x2(i-s+1)=xl(i)
      y2(i-s+1)=yl(i)

```



```

end do
!do i=1,t-s+1
!      write(6,*) x2(i),y2(i)
!end do
maxl=maxloc(y2)
j=maxl(1)
!write(6,*) "j=",j
allocate(x3(j),y3(j))
allocate(x4(t-s+2-j),y4(t-s+2-j))
!CALCULO LA LINEA BASE Y LA ALTURA QUE RESTAR-----
p=1
q=1
do i=1,n1
    if (x1(i).lt.base_ini) then
        p=p+1
    else
        end if
    if (x1(i).lt.base_fin) then
        q=q+1
    else
        end if
end do
p=p+1
q=q-1
!RRESTO LA LINEA BASE A TODOS LOS PUNTOS DE LA BANDA-
do
i=1,t-s+1
    y2(i)=y2(i)-(((y1(q)-y1(p))/(x1(q)-x1(p)))*(x2(i)-
x1(p))+y1(p))
end do
b_alt=((y1(q)-y1(p))/(x1(q)-x1(p)))*(x2(maxl)-x1(p))+y1(p)
!CALCULO LA ALTURA CORREGIDA-----
!write(6,*) x2(maxl),y2(maxl)
!CALCULO LA ANCHURA A MEDIA ALTURA-----
if (ans.eq."y") then
    do i=1,j
        x3(i)=x2(i)
        y3(i)=y2(i)
        !write(6,*) x3(i),y3(i)
    end do
    maxl2=maxloc(y3,mask=y3.lt.(y2(maxl(1))/2))

    !write(6,*) x3(maxl2(1))
    fwhm_1=x3(maxl2(1))
    !write(6,*) "fwhm_1=",fwhm_1

    do i=1,t-s+2-j
        x4(i)=x2(i+j-1)
        y4(i)=y2(i+j-1)
    end do
    maxl3=maxloc(y4,mask=y4.lt.(y2(maxl(1))/2))
    !write(6,*) x4(maxl3(1))
    fwhm_2=x4(maxl3(1))
    !write(6,*) "fwhm_2=",fwhm_2
    fwhm_val=fwhm_2-fwhm_1
    !write(6,*) "fwhm=",fwhm_val
else if (ans.eq."n") then
    goto 200
else
    goto 80
end if
!ESCRIBO LOS DATOS DE SALIDA-----

```

```

200          write(2,*) 1,";",k,";",x2(max1),";",y2(max1),";",fwhm_val
          deallocate(x1,y1,x2,y2,x3,y3,x4,y4)
          end do
        end do
210 write(6,*)"calcular mas alturas con los mismos archivos?(y/n)"
        read(5,*) ans
        if (ans.eq."y") then
            goto 40
        else if (ans.eq."n") then
            goto 250
        else
            goto 210
        end if
250 close(2)
    END PROGRAM

```